

## PATENT COOPERATION TREATY

PCT

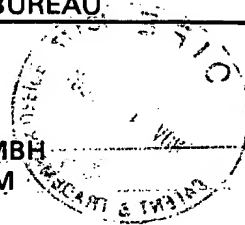
NOTIFICATION OF THE RECORDING  
OF A CHANGE(PCT Rule 92bis.1 and  
Administrative Instructions, Section 422)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

EADS DEUTSCHLAND GMBH  
Intellectual Property FTP/M  
Postfach 80 11 09  
D-81663 München  
ALLEMAGNE

18 Jan. 2001



Date of mailing (day/month/year) 10 January 2001 (10.01.01)	<b>IMPORTANT NOTIFICATION</b>
Applicant's or agent's file reference P609091/WO/1	
International application No. PCT/DE00/01510	International filing date (day/month/year) 12 May 2000 (12.05.00)

## 1. The following indications appeared on record concerning:

☒ the applicant    ☐ the inventor    ☐ the agent    ☐ the common representative

## Name and Address

DYMLERCHRYSLER AG  
Epplestrasse 225  
70567 Stuttgart  
Germany

## State of Nationality

DE

## State of Residence

DE

## Telephone No.

089 607 22223

## Facsimile No.

089 607 25560

## Teleprinter No.

## 2. The International Bureau hereby notifies the applicant that the following change has been recorded concerning:

☒ the person    ☒ the name    ☒ the address    ☐ the nationality    ☐ the residence

## Name and Address

EADS DEUTSCHLAND GMBH  
81663 München  
Germany

## State of Nationality

DE

## State of Residence

DE

## Telephone No.

089 607 22223

## Facsimile No.

089 607 25560

## Teleprinter No.

## 3. Further observations, if necessary:

Please also note the new address for correspondence as indicated in the addressee box on top of this notification.

## 4. A copy of this notification has been sent to:

☒ the receiving Office    ☒ the designated Offices concerned  
☒ the International Searching Authority    ☐ the elected Offices concerned  
☐ the International Preliminary Examining Authority    ☐ other:
The International Bureau of WIPO  
34, chemin des Colombettes  
1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No.: (41-22) 740.14.35

## Authorized officer

Margret Fourné-Godbersen

Telephone No.: (41-22) 338.83.38



**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

# VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESEN

Absender: MIT DER INTERNATIONALEN VORLÄUFIGEN  
PRÜFUNG BEAUFTRAGTE BEHÖRDE

*Bitte mit Phase  
wie vorgesehen einleiten.  
(USA: Even.com) PCT  
lt 12.9.*

An:	
EADS DEUTSCHLAND GMBH Patentabteilung FTP Postfach 80 11 09 D-81663 München ALLEMAGNE	FTP/MWILL
Eing.: MUE 22. Aug. 2001	
z. Erledigung <input checked="" type="checkbox"/>	
Frist 30.11.01 = 2001	

MITTEILUNG ÜBER DIE ÜBERSENDUNG  
DES INTERNATIONALEN VORLÄUFIGEN  
PRÜFUNGSBERICHTS  
(Regel 71.1 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts P609091/WO/1		<b>WICHTIGE MITTEILUNG</b>	
Internationales Aktenzeichen PCT/DE00/01510	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 12/05/2000	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 31/05/1999	
Anmelder DAIMLERCHRYSLER AG et al.			

1. Dem Anmelder wird mitgeteilt, daß ihm die mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragte Behörde hiermit den zu der internationalen Anmeldung erstellten internationalen vorläufigen Prüfungsbericht, gegebenenfalls mit den dazugehörigen Anlagen, übermittelt.
2. Eine Kopie des Berichts wird - gegebenenfalls mit den dazugehörigen Anlagen - dem Internationalen Büro zur Weiterleitung an alle ausgewählten Ämter übermittelt.
3. Auf Wunsch eines ausgewählten Amtes wird das Internationale Büro eine Übersetzung des Berichts (jedoch nicht der Anlagen) ins Englische anfertigen und diesem Amt übermitteln.
4. **ERINNERUNG**

Zum Eintritt in die nationale Phase hat der Anmelder vor jedem ausgewählten Amt innerhalb von 30 Monaten ab dem Prioritätsdatum (oder in manchen Ämtern noch später) bestimmte Handlungen (Einreichung von Übersetzungen und Entrichtung nationaler Gebühren) vorzunehmen (Artikel 39 (1)) (siehe auch die durch das Internationale Büro im Formblatt PCT/IB/301 übermittelte Information).

Ist einem ausgewählten Amt eine Übersetzung der internationalen Anmeldung zu übermitteln, so muß diese Übersetzung auch Übersetzungen aller Anlagen zum internationalen vorläufigen Prüfungsbericht enthalten. Es ist Aufgabe des Anmelders, solche Übersetzungen anzufertigen und den betroffenen ausgewählten Ämtern direkt zuzuleiten.

Weitere Einzelheiten zu den maßgebenden Fristen und Erfordernissen der ausgewählten Ämter sind Band II des PCT-Leitfadens für Anmelder zu entnehmen.

Name und Postanschrift der mit der internationalen Prüfung beauftragten Behörde  Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Bevollmächtigter Bediensteter  Weber, R  Tel. +49 89 2399-2382
---	--



**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

# VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

## PCT

### INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

(Artikel 36 und Regel 70 PCT)



Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts P609091/WO/1	<b>WEITERES VORGEHEN</b> siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsberichts (Formblatt PCT/IPEA/416)	
Internationales Aktenzeichen PCT/DE00/01510	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 12/05/2000	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Tag) 31/05/1999
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK G01N27/00		
Anmelder DAIMLERCHRYSLER AG et al.		

1. Dieser internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.
2. Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 7 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.  
☒ Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT).

Diese Anlagen umfassen insgesamt 2 Blätter.

3. Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:

- I ☒ Grundlage des Berichts
- II ☐ Priorität
- III ☐ Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit
- IV ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung
- V ☒ Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung
- VI ☐ Bestimmte angeführte Unterlagen
- VII ☒ Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung
- VIII ☐ Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Datum der Einreichung des Antrags  11/12/2000	Datum der Fertigstellung dieses Berichts  21.08.2001
Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde:  Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Bevollmächtigter Bediensteter  Huenges, A  Tel. Nr. +49 89 2399 2280 

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

# INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/DE00/01510

## I. Grundlag des Berichts

1. Hinsichtlich der **Bestandteile** der internationalen Anmeldung (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigelegt, weil sie keine Änderungen enthalten (Regeln 70.16 und 70.17)*):  
**Beschreibung, Seiten:**

1-15                      ursprüngliche Fassung

### **Patentansprüche, Nr.:**

2-11,13,14,              ursprüngliche Fassung  
16-20

1,12,15                  eingegangen am                      31/05/2001    mit Schreiben vom    28/05/2001

### **Zeichnungen, Blätter:**

1/7-7/7                  ursprüngliche Fassung

2. Hinsichtlich der **Sprache**: Alle vorstehend genannten Bestandteile standen der Behörde in der Sprache, in der die internationale Anmeldung eingereicht worden ist, zur Verfügung oder wurden in dieser eingereicht, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

Die Bestandteile standen der Behörde in der Sprache: zur Verfügung bzw. wurden in dieser Sprache eingereicht; dabei handelt es sich um

- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen Recherche eingereicht worden ist (nach Regel 23.1(b)).
- ☐ die Veröffentlichungssprache der internationalen Anmeldung (nach Regel 48.3(b)).
- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen vorläufigen Prüfung eingereicht worden ist (nach Regel 55.2 und/oder 55.3).

3. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale vorläufige Prüfung auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das:

- ☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.
- ☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.
- ☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfassten Informationen dem schriftlichen

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

4. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

- ☐ Beschreibung,      Seiten:
- ☐ Ansprüche,      Nr.:
- ☐ Zeichnungen,      Blatt:

5. ☐ Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)).

*(Auf Ersatzblätter, die solche Änderungen enthalten, ist unter Punkt 1 hinzuweisen; sie sind diesem Bericht beizufügen).*

6. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

**V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung**

1. Feststellung

Neuheit (N)	Ja: Ansprüche	1-20
	Nein: Ansprüche	
Erfinderische Tätigkeit (ET)	Ja: Ansprüche	
	Nein: Ansprüche	1-20
Gewerbliche Anwendbarkeit (GA)	Ja: Ansprüche	1-20
	Nein: Ansprüche	

2. Unterlagen und Erklärungen  
**siehe Beiblatt**

**VII. Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung**

Es wurde festgestellt, daß die internationale Anmeldung nach Form oder Inhalt folgende Mängel aufweist:  
**siehe Beiblatt**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

**Zu Punkt V**

**Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung**

1. Es wird auf die folgenden Dokumente verwiesen:

D1: EP-A-0 157 247 (CERBERUS AG) 9. Oktober 1985 (1985-10-09)

D2: FR-A-1 019 941 (CHARBONNAGES DE FRANCE) 3. Februar 1953 (1953-02-03)

D3: GB-A-2 218 523 (ATOMIC ENERGY AUTHORITY UK) 15. November 1989 (1989-11-15)

D4: DE 41 39 721 C (SIEMENS A.G.) 24. Juni 1993 (1993-06-24)

D5: US-A-4 455 378 (HEILAND GERHARD ET AL) 19. Juni 1984 (1984-06-19)

D6: WO 93 08467 A (CAPTEUR SENSORS & ANALYSERS) 29. April 1993 (1993-04-29)

2. Unabhängige **Ansprüche 1, 12 und 15**

Die unabhängigen **Ansprüche 1, 12, und 15** erfüllen nicht die Erfordernisse des PCT in Bezug auf erfinderische Tätigkeit, Art. 33(3) PCT.

- 2.1. **Anspruch 1** betreffend offenbart Dokument **D1**, das als nächstliegender Stand der Technik angesehen wird, einen Halbleiter-Gassensor (Seite 11, 2. Absatz) mit einer gassensitiven Schicht, einem Heizer, Kontaktelektroden zur Messung der elektrischen Leitfähigkeit und einer Kammer (siehe Anspruch 1, D1), wobei die Kammer eine als Kapillare ausgebildete Öffnung besitzt (Seite 18, 2. Absatz), sodaß bei der Messung, d.h. insbesondere beim Ausblasen der Meßkammer, ein Teil der Einzelgase in der Kammer zumindest teilweise umgesetzt wird (Seite 6, 2. Absatz) und das Volumen der Kammer so gewählt ist, daß mindestens eine Komponente des Gasgemisches während des Meßvorgangs in der Kammer durch Umsetzung weitgehend erschöpft wird (Seite 6, 2. Absatz). Der Gegenstand des Anspruchs 1 unterscheidet sich hiervon dadurch, daß eine Ventilanordnung bereitgestellt wird, während die in D1 definierte Kammer eine Kapillare besitzt. Die mit der vorliegenden Erfindung zu lösende Aufgabe kann

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

somit darin gesehen werden, eine abschließbare Kammer bereitzustellen. Die vorgeschlagene Lösung, d.h. die Bereitstellung einer Ventilanordnung, ist für den Fachmann eine offensichtliche, d.h. naheliegende Möglichkeit. Dem Gegenstand von Anspruch 1 liegt deshalb keine erfinderische Tätigkeit zugrunde.

Es ist insbesondere darauf hinzuweisen, daß sowohl mittels der Ventilanordnung als auch mittels einer Kapillare das Gasgemisches teilweise umgesetzt wird, nur daß beim Einsatz einer Kapillare das Gasgemisch während des Einsaugens umgesetzt wird, während beim Einsatz einer Ventilanordnung die Umsetzung bis zum Öffnen der Kammer erfolgt. Des weiteren werden mittels der in D1 beschriebenen Vorrichtung Gasgemische mit mehreren Komponenten analysiert (siehe Seite 5, letzter Absatz, D1).

- 2.2. Der Gegenstand des **Anspruchs 12** unterscheidet sich von **D1**, dem nächsten Stand der Technik dadurch, daß mehrere Halbleiter-Gassensoren nach Anspruch 1, sowie eine Anordnung von Ventilen und Leitungen zur Gaszufuhr und -abfuhr eingesetzt werden. Die mit der vorliegenden Erfindung zu lösende Aufgabe kann darin gesehen werden, ein Gassensorsystem mit Kalibriereinrichtung bereitzustellen. Daß zur Kalibrierung zumindest ein weiterer (Referenz-) Sensor sowie Ventile und Leitungen zur Gaszufuhr und -abfuhr verwendet werden, ist ebenfalls für den Fachmann naheliegend, Art. 33(3) PCT.
- 2.3. **Anspruch 15** betreffend offenbart **D1**, das als nächstliegender Stand der Technik angesehen wird, ein Verfahren zur Gasanalyse mit einem Halbleiter-Gassensor bei dem
- ein Halbleiter-Gassensor mit einer gassensitiven Schicht bereitgestellt und mit einem zu analysierenden Gas oder Gasgemisch in Kontakt gebracht wird (Anspruch 1 von D1),
  - die gassensitive Schicht aufgeheizt wird (Seite 11, 3. Absatz),
  - ein Meßsignal, das von der elektrischen Leitfähigkeit der gassensitiven Schicht abhängt, betrachtet wird (Seite 11, 3. Absatz),
  - der Halbleiter-Gassensor (11, Fig. 1) in einer Kammer (7, Fig. 1) bereitgestellt wird,
  - die Kammer mit dem zu analysierenden Gas oder Gasgemisch gefüllt wird (Seite 6, 2. Absatz) und die gassensitive Schicht auf einer vorbestimmten

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

Meßtemperatur gehalten wird (Seite 11, 3. Absatz),

- das Meßsignal zu einem Zeitpunkt betrachtet wird, an dem mindestens eine Gaskomponente durch Umsetzung so weit erschöpft ist, daß sie keinen wesentlichen Beitrag mehr zum Meßsignal liefert (Seite 6, 2. Absatz) und
- wobei der Gehalt zumindest einer übrigen Gaskomponente, wie z.B. einer reduzierten Gaskomponente, aus dem verbleibenden Meßsignal bestimmt wird (Seite 26, 3. Absatz und Seite 27, letzter Absatz - Seite 28, erster Absatz: der "Gehalt" an  $\text{CH}_4$  wird indirekt bei der Multiplikation der geglätteten AC-Amplitude mit einem Wert zwischen 0 und k bestimmt).

Der Gegenstand des Anspruchs 15 unterscheidet sich von dem in D1 offenbarten Verfahren dadurch, daß sich die gassensitive Schicht in einer abschließbaren Kammer befindet, welche nach dem Befüllen mit dem zu untersuchenden Gas geschlossen wird.

Die zu Anspruch 1 vorgebrachten Argumente bezüglich erfinderischer Tätigkeit gelten in entsprechender Weise für Anspruch 15. Dem Gegenstand dieses Anspruchs liegt folglich keine erfinderische Tätigkeit zugrunde.

### 3. Abhängige **Ansprüche 2-11, 13-14 und 16-20**

Die abhängigen **Ansprüche 2-11, 13-14 und 16-20** enthalten keine Merkmale, die in Kombination mit den Merkmalen irgendeines Anspruchs, auf den sie sich beziehen, die Erfordernisse des PCT in bezug auf erfinderische Tätigkeit erfüllen. Die Gründe dafür sind die folgenden:

In bezug auf **Anspruch 2**, siehe D3, Seite 2, 2. Absatz oder D4, Spalte 3, Zeilen 3-4.

In bezug auf **Anspruch 3**, siehe D1, Seite 7, 3. Absatz.

In bezug auf **Anspruch 4**, siehe D1, Seite 10, letzter Absatz - Seite 11, 1. Absatz und D5, Spalte 4, 3. Absatz.

In bezug auf **Anspruch 5**, siehe D4, Spalte 4, 3. Absatz.

In bezug auf **Anspruch 6**, siehe D4, Spalte 6, Zeilen 8-10.

In bezug auf **Anspruch 7**, siehe D4, Spalte 4, 3. Absatz.

In bezug auf **Anspruch 8**, siehe D3, Seite 4, letzter Absatz oder D5, Spalte 4, Zeilen 6-11.

In bezug auf **Anspruch 9**, siehe D1, Seite 13, 1. Absatz.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



In bezug auf **Anspruch 11**, siehe D1, Seite 17, 1. Absatz.

In bezug auf **Anspruch 13**, siehe D6, Seite 16, letzter Absatz.

In bezug auf **Anspruch 16**, siehe D1, Anspruch 1.

In bezug auf **Anspruch 17**, siehe D1, Seite 19, letzter Absatz - Seite 20, 1. Absatz.

In bezug auf **Anspruch 18**, siehe D1, Seite 16, 3. Absatz.

In bezug auf **Anspruch 19**, siehe D3, Seite 2, 2. Absatz oder D4, Spalte 3, Zeilen 3-4 und Zeilen 30-42.

In bezug auf **Anspruch 20**, siehe D1. Die unter Punkt 2.1. ausgeführten Erläuterungen gelten für diesen Anspruch analog.

Die **Ansprüche 10 und 14** betreffen bauliche Änderungen, die im Rahmen dessen liegen, was ein Fachmann aufgrund der ihm geläufigen Überlegungen zu tun pflegt, zumal die damit erreichten Vorteile ohne weiteres abzusehen sind.

#### **Zu Punkt VII**

##### **Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung**

Im Widerspruch zu den Erfordernissen der Regel 5.1 a) ii) PCT werden in der Beschreibung weder der in den Dokumenten D1-D4 und D6 offenbarte einschlägige Stand der Technik noch diese Dokumente angegeben.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

P 609091/WO/1

**Geänderte Patentansprüche**

- 5 1. Halbleiter-Gassensor (10; 10a, 10b) mit einer gassensitiven Schicht (5), deren elektri-  
sche Leitfähigkeit durch Kontakt mit einem Gas veränderbar ist, einem Heizer (3)  
zum Aufheizen der Schicht (5) auf eine definierte Messtemperatur, Kontaktelektro-  
den (6a, 6b) zur Messung des elektrischen Widerstands oder der Leitfähigkeit der  
10 gassensitiven Schicht (5), und einer Kammer (7), in der die gassensitive Schicht (5)  
angeordnet ist,  
**gekennzeichnet durch,**  
eine Ventilanordnung (8a, 8b; 80) um die Kammer (7) nach außen hin abzuschließen  
und während der Messung geschlossen zu halten, so dass bei der Messung ein be-  
grenzter Vorrat an Einzelgasen in der Kammer (7) zumindest teilweise umgesetzt  
15 wird,  
wobei das Volumen der Kammer (7) so klein gewählt ist, dass mindestens eine  
Komponente des in der Kammer (7) eingeschlossenen, begrenzten Gasvorrats in-  
nerhalb einer vorbestimmten Messzeit durch Umsetzung weitgehend erschöpft ist.
- 20 12. Gassensorsystem, **gekennzeichnet durch** mehrere Halbleiter-Gassensoren nach  
den Ansprüchen 1 bis 11, sowie Leitungen (90) zur Gaszufuhr und -abfuhr, wobei  
die Ventilanordnung steuerbare Ventile (80) umfasst.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

P 609091/WO/1

PCT/DE00/01510  
00 943 583.5-

15. Verfahren zur Gasanalyse mit einem Halbleiter-Gassensor, bei dem ein Halbleiter-Gassensor (10; 10a, 10b) mit einer gassensitiven Schicht (5) bereitgestellt und mit einem zu analysierenden Gas oder Gasgemisch in Kontakt gebracht wird, wobei die gassensitive Schicht (5) aufgeheizt wird und ein Messsignal, das von der elektrischen Leitfähigkeit der gassensitiven Schicht (5) abhängt, betrachtet wird,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass der Halbleiter-Gassensor (10; 10a, 10b) in einer abschließbaren Kammer (7; 70) bereitgestellt wird,  
wobei die Kammer (7, 70) mit dem zu analysierenden Gas oder Gasgemisch gefüllt und abgeschlossen wird und die gassensitive Schicht (5) auf einer vorbestimmten Messtemperatur gehalten wird,  
wobei das Messsignal zu einem Zeitpunkt betrachtet wird, an dem mindestens eine Gaskomponente durch Umsetzung in der Kammer so weit erschöpft ist, dass sie keinen wesentlichen Beitrag mehr zum Messsignal liefert, und  
wobei der Gehalt zumindest einer übrigen Gaskomponente aus dem verbleibenden Messsignal bestimmt wird.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

TRANSLATION OF AMENDED CLAIMS - PCT International Appln

PCT/DE00/01510

## Amended Patent Claims

1. Semiconducting gas sensor (10; 10a, 10b) comprising a gas-sensitive layer (5) whose electrical conductivity can be adjusted via contact with a gas, a heater (3) for heating the layer (5) to a predefined measuring temperature, contact electrodes (6a, 6b) for measuring the electrical resistance or the conductivity of the gas-sensitive layer (5), and a chamber (7) in which the gas-sensitive layer (5) is positioned, characterized in that a valve arrangement (8a, 8b; 80) designed to seal the chamber (7) from the outside and keep it closed during the measurement process, so that during measurement [passage illegible] limited supply of individual gases in the chamber (7) is at least partially [passage illegible],

wherein the volume of the chamber (7) is small enough that at least

one component of the limited gas store sealed within the chamber (7)

will be largely exhausted via conversion within a predetermined

measuring interval.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



12. Gas sensor system, characterized by several semiconducting gas sensors in accordance with Claims 1 through 11, and lines (90) for the inlet and outlet of gas [passage illegible] encompasses the valve arrangement of controllable valves (80).

15. Method of gas analysis using a semiconducting gas sensor, in which a semiconducting gas sensor (10; 10a, 10b) is prepared with a gas-sensitive layer (5) and is placed in contact with a gas or gas mixture that is to be analyzed, wherein the gas-sensitive layer (5) is heated, and a measuring signal that is a function of the electrical conductivity of the gas-sensitive layer (5) is examined, characterized in that the semiconducting gas sensor (10; 10a, 10b) is provided in a sealable chamber (7; 70), wherein the chamber (7, 70) is filled with the gas or gas mixture that is to be analyzed, and is sealed, and the gas-sensitive layer (5) is held at a predetermined measuring temperature, wherein the measuring signal is examined when at least one component of the gas has been exhausted via conversion within the chamber, to the point at which it no longer supplies any significant contribution to the measuring signal; and wherein the content of at least one remaining gas component is determined from the remaining measuring signal.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT  
AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

# PCT

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

(Artikel 18 sowie Regeln 43 und 44 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts <b>P609091/W0/1</b>	<b>WEITERES VORGEHEN</b> siehe Mitteilung über die Übermittlung des internationalen Recherchenberichts (Formblatt PCT/ISA/220) sowie, soweit zutreffend, nachstehender Punkt 5	
Internationales Aktenzeichen <b>PCT/DE 00/ 01510</b>	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) <b>12/05/2000</b>	(Frühestes) Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) <b>31/05/1999</b>
Anmelder  <b>DAIMLERCHRYSLER AG</b>		

Dieser internationale Recherchenbericht wurde von der Internationalen Recherchenbehörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 18 übermittelt. Eine Kopie wird dem Internationalen Büro übermittelt.

Dieser internationale Recherchenbericht umfaßt insgesamt 3 Blätter.

☒ Darüber hinaus liegt ihm jeweils eine Kopie der in diesem Bericht genannten Unterlagen zum Stand der Technik bei.

### 1. Grundlage des Berichts

- a. Hinsichtlich der **Sprache** ist die internationale Recherche auf der Grundlage der internationalen Anmeldung in der Sprache durchgeführt worden, in der sie eingereicht wurde, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

☐ Die internationale Recherche ist auf der Grundlage einer bei der Behörde eingereichten Übersetzung der internationalen Anmeldung (Regel 23.1 b)) durchgeführt worden.

- b. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale Recherche auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das

☐ in der internationalen Anmeldung in Schriftlicher Form enthalten ist.

☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.

☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.

☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfaßten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

2. ☐ Bestimmte Ansprüche haben sich als nicht recherchierbar erwiesen (siehe Feld I).

3. ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung (siehe Feld II).

### 4. Hinsichtlich der Bezeichnung der Erfindung

☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

☐ wurde der Wortlaut von der Behörde wie folgt festgesetzt:

### 5. Hinsichtlich der Zusammenfassung

☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

☐ wurde der Wortlaut nach Regel 38.2b) in der in Feld III angegebenen Fassung von der Behörde festgesetzt. Der Anmelder kann der Behörde innerhalb eines Monats nach dem Datum der Absendung dieses internationalen Recherchenberichts eine Stellungnahme vorlegen.

6. Folgende Abbildung der **Zeichnungen** ist mit der Zusammenfassung zu veröffentlichen: Abb. Nr. 1

☒ wie vom Anmelder vorgeschlagen

☐ keine der Abb.

☐ weil der Anmelder selbst keine Abbildung vorgeschlagen hat.

☐ weil diese Abbildung die Erfindung besser kennzeichnet.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

<b>A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES</b>		
IPK 7 G01N27/12		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
<b>B. RECHERCHIERTE GEBIETE</b>		
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)		
IPK 7 G01N		
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)		
EPO-Internal		
<b>C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN</b>		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	EP 0 157 247 A (CERBERUS AG) 9. Oktober 1985 (1985-10-09) Seite 6, Zeile 7 - Zeile 25; Abbildung 1 ---	1, 12, 15
Y	FR 1 019 941 A (CHARBONNAGES DE FRANCE) 3. Februar 1953 (1953-02-03) Anspruch A ---	1, 12, 15
A	GB 2 218 523 A (ATOMIC ENERGY AUTHORITY UK) 15. November 1989 (1989-11-15) Zusammenfassung; Abbildung 2 ---	2
A	DE 41 39 721 C (SIEMENS A.G.) 24. Juni 1993 (1993-06-24) Spalte 2, Zeile 44 - Spalte 4, Zeile 24 --- -/--	2, 3
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist *&* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
2. Februar 2001		08/02/2001
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter  Duchatellier, M

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 42 43 644 A (SOLLBOEHMER OLAF) 30. Juni 1994 (1994-06-30) Spalte 2, Zeile 40 -Spalte 3, Zeile 21; Abbildungen 1,2 ---	1
A	US 5 811 662 A (WILLIAMS DAVID EDWARD ET AL) 22. September 1998 (1998-09-22) Zusammenfassung ---	8
A	US 4 455 378 A (HEILAND GERHARD ET AL) 19. Juni 1984 (1984-06-19) Zusammenfassung ---	8
A	WO 93 08467 A (CAPTEUR SENSORS & ANALYSERS) 29. April 1993 (1993-04-29) Zusammenfassung -----	13

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/DE 00/01510

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0157247	A	09-10-1985	CH 667739 A	31-10-1988
			ES 542649 D	16-06-1986
			ES 8608681 A	01-12-1986
			JP 60228949 A	14-11-1985
FR 1019941	A	03-02-1953	NONE	
GB 2218523	A	15-11-1989	NONE	
DE 4139721	C	24-06-1993	NONE	
DE 4243644	A	30-06-1994	NONE	
US 5811662	A	22-09-1998	CA 2193646 A	28-12-1995
			DE 69514106 D	27-01-2000
			DE 69514106 T	24-08-2000
			EP 0767905 A	16-04-1997
			WO 9535495 A	28-12-1995
			GB 2305730 A, B	16-04-1997
			JP 10501623 T	10-02-1998
US 4455378	A	19-06-1984	DE 3118936 A	02-12-1982
			FR 2506020 A	19-11-1982
			GB 2098741 A, B	24-11-1982
			JP 2049466 B	30-10-1990
			JP 57194346 A	29-11-1982
WO 9308467	A	29-04-1993	EP 0609316 A	10-08-1994

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

# VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

## PCT

RECEIVED 23 AUG 2001

PCT

### INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT



(Artikel 36 und Regel 70 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts P609091/WO/1	<b>WEITERES VORGEHEN</b> siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsberichts (Formblatt PCT/IPEA/416)	
Internationales Aktenzeichen PCT/DE00/01510	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 12/05/2000	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Tag) 31/05/1999
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK G01N27/00		
Anmelder DAIMLERCHRYSLER AG et al.		

- Dieser internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.
- Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 7 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.  
  
☒ Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT).  
  
 Diese Anlagen umfassen insgesamt 2 Blätter.

3. Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:

- I ☒ Grundlage des Berichts
- II ☐ Priorität
- III ☐ Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit
- IV ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung
- V ☒ Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung
- VI ☐ Bestimmte angeführte Unterlagen
- VII ☒ Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung
- VIII ☐ Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Datum der Einreichung des Antrags  11/12/2000	Datum der Fertigstellung dieses Berichts  21.08.2001
Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde:   Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Bevollmächtigter Bediensteter  Huenges, A  Tel. Nr. +49 89 2399 2280 

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

**I. Grundlage des Berichts**

1. Hinsichtlich der **Bestandteile** der internationalen Anmeldung (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigelegt, weil sie keine Änderungen enthalten (Regeln 70.16 und 70.17)*):  
**Beschreibung, Seiten:**

1-15                      ursprüngliche Fassung

**Patentansprüche, Nr.:**

2-11,13,14,              ursprüngliche Fassung  
16-20

1,12,15                  eingegangen am                  31/05/2001    mit Schreiben vom    28/05/2001

**Zeichnungen, Blätter:**

1/7-7/7                  ursprüngliche Fassung

2. Hinsichtlich der **Sprache**: Alle vorstehend genannten Bestandteile standen der Behörde in der Sprache, in der die internationale Anmeldung eingereicht worden ist, zur Verfügung oder wurden in dieser eingereicht, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

Die Bestandteile standen der Behörde in der Sprache: zur Verfügung bzw. wurden in dieser Sprache eingereicht; dabei handelt es sich um

- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen Recherche eingereicht worden ist (nach Regel 23.1(b)).
- ☐ die Veröffentlichungssprache der internationalen Anmeldung (nach Regel 48.3(b)).
- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen vorläufigen Prüfung eingereicht worden ist (nach Regel 55.2 und/oder 55.3).

3. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale vorläufige Prüfung auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das:

- ☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.
- ☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.
- ☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfassten Informationen dem schriftlichen

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

4. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

- ☐ Beschreibung,      Seiten:
- ☐ Ansprüche,      Nr.:
- ☐ Zeichnungen,      Blatt:

5. ☐ Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)).

*(Auf Ersatzblätter, die solche Änderungen enthalten, ist unter Punkt 1 hinzuweisen; sie sind diesem Bericht beizufügen).*

6. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

**V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung**

1. Feststellung

Neuheit (N)	Ja: Ansprüche	1-20
	Nein: Ansprüche	
Erfinderische Tätigkeit (ET)	Ja: Ansprüche	
	Nein: Ansprüche	1-20
Gewerbliche Anwendbarkeit (GA)	Ja: Ansprüche	1-20
	Nein: Ansprüche	

2. Unterlagen und Erklärungen  
**siehe Beiblatt**

**VII. Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung**

Es wurde festgestellt, daß die internationale Anmeldung nach Form oder Inhalt folgende Mängel aufweist:  
**siehe Beiblatt**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



**Zu Punkt V**

**Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung**

1. Es wird auf die folgenden Dokumente verwiesen:

D1: EP-A-0 157 247 (CERBERUS AG) 9. Oktober 1985 (1985-10-09)  
D2: FR-A-1 019 941 (CHARBONNAGES DE FRANCE) 3. Februar 1953 (1953-02-03)  
D3: GB-A-2 218 523 (ATOMIC ENERGY AUTHORITY UK) 15. November 1989 (1989-11-15)  
D4: DE 41 39 721 C (SIEMENS A.G.) 24. Juni 1993 (1993-06-24)  
D5: US-A-4 455 378 (HEILAND GERHARD ET AL) 19. Juni 1984 (1984-06-19)  
D6: WO 93 08467 A (CAPTEUR SENSORS & ANALYSERS) 29. April 1993 (1993-04-29)

2. Unabhängige **Ansprüche 1, 12 und 15**

Die unabhängigen **Ansprüche 1, 12, und 15** erfüllen nicht die Erfordernisse des PCT in bezug auf erfinderische Tätigkeit, Art. 33(3) PCT.

- 2.1. **Anspruch 1** betreffend offenbart Dokument **D1**, das als nächstliegender Stand der Technik angesehen wird, einen Halbleiter-Gassensor (Seite 11, 2. Absatz) mit einer gassensitiven Schicht, einem Heizer, Kontaktelektroden zur Messung der elektrischen Leitfähigkeit und einer Kammer (siehe Anspruch 1, D1), wobei die Kammer eine als Kapillare ausgebildete Öffnung besitzt (Seite 18, 2. Absatz), sodaß bei der Messung, d.h. insbesondere beim Ausblasen der Meßkammer, ein Teil der Einzelgase in der Kammer zumindest teilweise umgesetzt wird (Seite 6, 2. Absatz) und das Volumen der Kammer so gewählt ist, daß mindestens eine Komponente des Gasgemisches während des Meßvorgangs in der Kammer durch Umsetzung weitgehend erschöpft wird (Seite 6, 2. Absatz).  
Der Gegenstand des Anspruchs 1 unterscheidet sich hiervon dadurch, daß eine Ventilanordnung bereitgestellt wird, während die in D1 definierte Kammer eine Kapillare besitzt. Die mit der vorliegenden Erfindung zu lösende Aufgabe kann

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

somit darin gesehen werden, eine abschließbare Kammer bereitzustellen. Die vorgeschlagene Lösung, d.h. die Bereitstellung einer Ventilanordnung, ist für den Fachmann eine offensichtliche, d.h. naheliegende Möglichkeit. Dem Gegenstand von Anspruch 1 liegt deshalb keine erfinderische Tätigkeit zugrunde.

Es ist insbesondere darauf hinzuweisen, daß sowohl mittels der Ventilanordnung als auch mittels einer Kapillare das Gasgemisches teilweise umgesetzt wird, nur daß beim Einsatz einer Kapillare das Gasgemisch während des Einsaugens umgesetzt wird, während beim Einsatz einer Ventilanordnung die Umsetzung bis zum Öffnen der Kammer erfolgt. Des weiteren werden mittels der in D1 beschriebenen Vorrichtung Gasgemische mit mehreren Komponenten analysiert (siehe Seite 5, letzter Absatz, D1).

- 2.2. Der Gegenstand des **Anspruchs 12** unterscheidet sich von **D1**, dem nächsten Stand der Technik dadurch, daß mehrere Halbleiter-Gassensoren nach Anspruch 1, sowie eine Anordnung von Ventilen und Leitungen zur Gaszufuhr und -abfuhr eingesetzt werden. Die mit der vorliegenden Erfindung zu lösende Aufgabe kann darin gesehen werden, ein Gassensorsystem mit Kalibriereinrichtung bereitzustellen. Daß zur Kalibrierung zumindest ein weiterer (Referenz-) Sensor sowie Ventile und Leitungen zur Gaszufuhr und -abfuhr verwendet werden, ist ebenfalls für den Fachmann naheliegend, Art. 33(3) PCT.
- 2.3. **Anspruch 15** betreffend offenbart **D1**, das als nächstliegender Stand der Technik angesehen wird, ein Verfahren zur Gasanalyse mit einem Halbleiter-Gassensor bei dem
- ein Halbleiter-Gassensor mit einer gassensitiven Schicht bereitgestellt und mit einem zu analysierenden Gas oder Gasgemisch in Kontakt gebracht wird (Anspruch 1 von D1),
  - die gassensitive Schicht aufgeheizt wird (Seite 11, 3. Absatz),
  - ein Meßsignal, das von der elektrischen Leitfähigkeit der gassensitiven Schicht abhängt, betrachtet wird (Seite 11, 3. Absatz),
  - der Halbleiter-Gassensor (11, Fig. 1) in einer Kammer (7, Fig. 1) bereitgestellt wird,
  - die Kammer mit dem zu analysierenden Gas oder Gasgemisch gefüllt wird (Seite 6, 2. Absatz) und die gassensitive Schicht auf einer vorbestimmten

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

Meßtemperatur gehalten wird (Seite 11, 3. Absatz),  
- das Meßsignal zu einem Zeitpunkt betrachtet wird, an dem mindestens eine Gaskomponente durch Umsetzung so weit erschöpft ist, daß sie keinen wesentlichen Beitrag mehr zum Meßsignal liefert (Seite 6, 2. Absatz) und  
- wobei der Gehalt zumindest einer übrigen Gaskomponente, wie z.B. einer reduzierten Gaskomponente, aus dem verbleibenden Meßsignal bestimmt wird (Seite 26, 3. Absatz und Seite 27, letzter Absatz - Seite 28, erster Absatz: der "Gehalt" an CH<sub>4</sub> wird indirekt bei der Multiplikation der geglätteten AC-Amplitude mit einem Wert zwischen 0 und k bestimmt).

Der Gegenstand des Anspruchs 15 unterscheidet sich von dem in D1 offenbarten Verfahren dadurch, daß sich die gassensitive Schicht in einer abschließbaren Kammer befindet, welche nach dem Befüllen mit dem zu untersuchenden Gas geschlossen wird.

Die zu Anspruch 1 vorgebrachten Argumente bezüglich erfinderischer Tätigkeit gelten in entsprechender Weise für Anspruch 15. Dem Gegenstand dieses Anspruchs liegt folglich keine erfinderische Tätigkeit zugrunde.

### 3. Abhängige **Ansprüche 2-11, 13-14 und 16-20**

Die abhängigen **Ansprüche 2-11, 13-14 und 16-20** enthalten keine Merkmale, die in Kombination mit den Merkmalen irgendeines Anspruchs, auf den sie sich beziehen, die Erfordernisse des PCT in Bezug auf erfinderische Tätigkeit erfüllen. Die Gründe dafür sind die folgenden:

In Bezug auf **Anspruch 2**, siehe D3, Seite 2, 2. Absatz oder D4, Spalte 3, Zeilen 3-4.

In Bezug auf **Anspruch 3**, siehe D1, Seite 7, 3. Absatz.

In Bezug auf **Anspruch 4**, siehe D1, Seite 10, letzter Absatz - Seite 11, 1. Absatz und D5, Spalte 4, 3. Absatz.

In Bezug auf **Anspruch 5**, siehe D4, Spalte 4, 3. Absatz.

In Bezug auf **Anspruch 6**, siehe D4, Spalte 6, Zeilen 8-10.

In Bezug auf **Anspruch 7**, siehe D4, Spalte 4, 3. Absatz.

In Bezug auf **Anspruch 8**, siehe D3, Seite 4, letzter Absatz oder D5, Spalte 4, Zeilen 6-11.

In Bezug auf **Anspruch 9**, siehe D1, Seite 13, 1. Absatz.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

In bezug auf **Anspruch 11**, siehe D1, Seite 17, 1. Absatz.

In bezug auf **Anspruch 13**, siehe D6, Seite 16, letzter Absatz.

In bezug auf **Anspruch 16**, siehe D1, Anspruch 1.

In bezug auf **Anspruch 17**, siehe D1, Seite 19, letzter Absatz - Seite 20, 1. Absatz.

In bezug auf **Anspruch 18**, siehe D1, Seite 16, 3. Absatz.

In bezug auf **Anspruch 19**, siehe D3, Seite 2, 2. Absatz oder D4, Spalte 3, Zeilen 3-4 und Zeilen 30-42.

In bezug auf **Anspruch 20**, siehe D1. Die unter Punkt 2.1. ausgeführten Erläuterungen gelten für diesen Anspruch analog.

Die **Ansprüche 10 und 14** betreffen bauliche Änderungen, die im Rahmen dessen liegen, was ein Fachmann aufgrund der ihm geläufigen Überlegungen zu tun pflegt, zumal die damit erreichten Vorteile ohne weiteres abzusehen sind.

#### **Zu Punkt VII**

##### **Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung**

Im Widerspruch zu den Erfordernissen der Regel 5.1 a) ii) PCT werden in der Beschreibung weder der in den Dokumenten D1-D4 und D6 offenbarte einschlägige Stand der Technik noch diese Dokumente angegeben.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



P 609091/WO/1

PCT/DE00/01510  
00 943 583.5-**Geänderte Patentansprüche**

- 5 1. Halbleiter-Gassensor (10; 10a, 10b) mit einer gassensitiven Schicht (5), deren elektri-  
sche Leitfähigkeit durch Kontakt mit einem Gas veränderbar ist, einem Heizer (3)  
zum Aufheizen der Schicht (5) auf eine definierte Messtemperatur, Kontaktelektro-  
den (6a, 6b) zur Messung des elektrischen Widerstands oder der Leitfähigkeit der  
10 gassensitiven Schicht (5), und einer Kammer (7), in der die gassensitive Schicht (5)  
angeordnet ist,  
**gekennzeichnet durch,**  
eine Ventilanordnung (8a, 8b; 80) um die Kammer (7) nach außen hin abzuschließen  
und während der Messung geschlossen zu halten, so dass bei der Messung ein be-  
grenzter Vorrat an Einzelgasen in der Kammer (7) zumindest teilweise umgesetzt  
15 wird,  
wobei das Volumen der Kammer (7) so klein gewählt ist, dass mindestens eine  
Komponente des in der Kammer (7) eingeschlossenen, begrenzten Gasvorrats in-  
nerhalb einer vorbestimmten Messzeit durch Umsetzung weitgehend erschöpft ist.
- 20 12. Gassensorsystem, **gekennzeichnet durch** mehrere Halbleiter-Gassensoren nach  
den Ansprüchen 1 bis 11, sowie Leitungen (90) zur Gaszufuhr und -abfuhr, wobei  
die Ventilanordnung steuerbare Ventile (80) umfasst.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

P 609091/WO/1

PCT/DE00/01510  
00 943 583.5-

15. Verfahren zur Gasanalyse mit einem Halbleiter-Gassensor, bei dem ein Halbleiter-Gassensor (10; 10a, 10b) mit einer gassensitiven Schicht (5) bereitgestellt und mit einem zu analysierenden Gas oder Gasgemisch in Kontakt gebracht wird, wobei die gassensitive Schicht (5) aufgeheizt wird und ein Messsignal, das von der elektrischen Leitfähigkeit der gassensitiven Schicht (5) abhängt, betrachtet wird, **dadurch gekennzeichnet,** dass der Halbleiter-Gassensor (10; 10a, 10b) in einer abschließbaren Kammer (7; 70) bereitgestellt wird, wobei die Kammer (7, 70) mit dem zu analysierenden Gas oder Gasgemisch gefüllt und abgeschlossen wird und die gassensitive Schicht (5) auf einer vorbestimmten Messtemperatur gehalten wird, wobei das Messsignal zu einem Zeitpunkt betrachtet wird, an dem mindestens eine Gaskomponente durch Umsetzung in der Kammer so weit erschöpft ist, dass sie keinen wesentlichen Beitrag mehr zum Messsignal liefert, und wobei der Gehalt zumindest einer übrigen Gaskomponente aus dem verbleibenden Messsignal bestimmt wird.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
7. Dezember 2000 (07.12.2000)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 00/73776 A2

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: G01N 27/00

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE00/01510

(22) Internationales Anmeldedatum:  
12. Mai 2000 (12.05.2000)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
199 24 906.7 31. Mai 1999 (31.05.1999) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von  
US): DAIMLERCHRYSLER AG [DE/DE]; Epplestrasse  
225, D-70567 München (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BECKER, Thomas  
[DE/DE]; Putzbrunner Strasse 26, D-85521 Ottobrunn  
(DE). MÜHLBERGER, Stephan [DE/DE]; Blindauer  
Str. 12, D-83242 Reit im Winkl (DE). MÜLLER, Ger-  
hard [DE/DE]; Sudetenstrasse 126, D-85567 Grafing  
(DE).

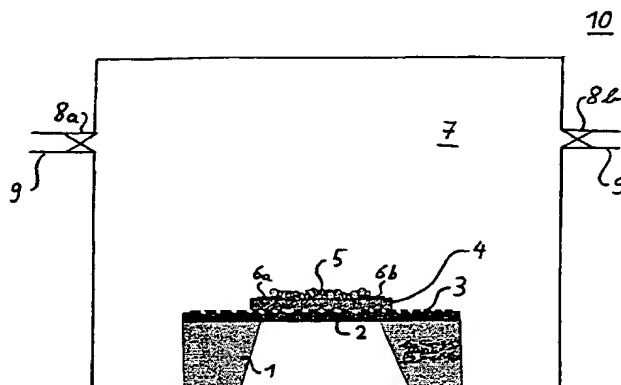
(81) Bestimmungsstaaten (national): JP, KR, SG, US.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT,  
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,  
NL, PT, SE).

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: SEMICONDUCTOR GAS SENSOR, GAS SENSOR SYSTEM AND METHOD OF GAS ANALYSIS

(54) Bezeichnung: HALBLEITER-GASSENSOR, GASSENSORSYSTEM UND VERFAHREN ZUR GASANALYSE



(57) Abstract: The invention relates to a semiconductor gas sensor (10) comprising a gas-sensitive layer (5), a heater (3) for heating the layer to a defined measurement temperature and contact electrodes (6a, 6b) for measuring the electric resistance of the gas-sensitive layer (5), and a micro-chamber (7) in which the gas-sensitive layer (5) is positioned. The micro-chamber (7) can be closed off towards the exterior and is configured such that its volume is so small that at least one component of the gas or gas mixture to be analyzed is at least to a large extent depleted within a defined measurement period by reaction on the gas-sensitive layer. Owing to the limited gas supply and the reaction of one component of the gas during the measurement gases or gas mixtures containing several components can be analyzed, the measurement signal being obtained after at least one component has reacted. Several sensor elements with gas-sensitive layers can be arranged in the chamber, which can be operated at different temperatures. A gas-sensor system consists, for example, of at least two semiconductor gas sensors with micro-chambers (7) which are arranged in a system comprising gas lines and valves and can be individually filled.

(57) Zusammenfassung: Ein Halbleiter-Gassensor (10) mit einer gassensitiven Schicht (5), einem Heizer (3) zum Aufheizen der Schicht auf eine definierte Messtemperatur und Kontaktelektroden (6a, 6b) zur Messung des elektrischen Widerstands der gassensitiven Schicht (5) umfasst eine Mikrokammer (7), in der die gassensitive Schicht

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 00/73776 A2

**Veröffentlicht:**

- Ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts.

*Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.*

(5) angeordnet ist. Die Kammer (7) ist nach aussen hin abschliessbar und derart gestaltet, dass das Kammervolumen so klein ist, dass mindestens eine Komponente eines zu analysierenden Gases oder Gasgemisches innerhalb einer vorbestimmten Messzeit durch Umsetzung an der gassensitiven Schicht zumindest weitgehend erschöpft ist. Durch den beschränkten Gasvorrat und die Umsetzung einer Komponente des Gases während der Messung können Gase bzw. Gasgemische mit mehreren Komponenten analysiert werden. Dabei wird auf das Messsignal nach der Umsetzung von mindestens einer Komponente zurückgegriffen. In der Kammer können mehrere Sensorelemente mit gassensitiven Schichten angeordnet sein, die bei unterschiedlichen Temperaturen betrieben werden können. Ein Gassensorsystem besteht z.B. aus mindestens zwei Halbleiter-Gassensoren mit Mikrokammern (7), die in einem System aus Gasleitungen und Ventilen angeordnet und individuell befüllbar sind.

## Halbleiter-Gassensor, Gassensorsystem und Verfahren zur Gasanalyse

Die vorliegende Erfindung betrifft einen Halbleiter-Gassensor nach dem Oberbegriff des Patentanspruchs 1, ein Gassensorsystem und ein Verfahren zur Gasanalyse mit einem Halbleiter-Gassensor.

In unterschiedlichen Bereichen ist die Gasanalyse von großer Bedeutung. Beispielsweise entstehen bei der Verbrennung fossiler Brennstoffe Kohlenmonoxid und Stickoxide bzw.  $\text{NO}_x$ , die sich wiederum in  $\text{O}_3$  umwandeln können. Die Belastung der Umwelt durch diese Stoffe ist erheblich. Daher ist es insbesondere erforderlich, Abgase von Verbrennungsmotoren zu analysieren um den Schadstoffausstoß zu reduzieren.

Eine Möglichkeit zur Gasanalyse bieten Halbleiter-Gassensoren, bei denen eine gassensitive Metalloxidschicht, wie beispielsweise  $\text{SnO}_2$ , auf eine bestimmte Meßtemperatur gebracht wird. Durch Messung des elektrischen Widerstands der gassensitiven Schicht bei einer bestimmten Temperatur lassen sich Gaskonzentrationen, zum Beispiel von  $\text{CO}$ ,  $\text{NO}_x$  oder  $\text{O}_3$ , bestimmen.

Der Artikel von B. Ruhland et al, „Gas-kinetic interactions of nitrous oxides with  $\text{SnO}_2$  surfaces“, Sensors and Actuators B 50 (1998) S. 85-94, zeigt einen derartigen Halbleiter-Gassensor. Bei diesem bekannten Gassensor ist eine dünne Schicht aus  $\text{SnO}_2$  auf einer Heizstruktur angeordnet. Eine  $\text{SiO}_2$  Schicht trennt ein Heizelement von der gassensitiven  $\text{SnO}_2$  Schicht. Die Heizstruktur mit der gassensitiven Schicht ist auf einer  $\text{Si}_3\text{N}_4$  Membrane angeordnet, die wiederum auf einem Siliziumsubstrat gelagert ist. Bei der Messung wird das Sensorelement durch das zu analysierende Gas angeströmt. Auch kann die Beaufschlagung mit den betreffenden Gaskomponenten durch Diffusion erfolgen.

Bei der Messung von Gasen mit mehreren Komponenten stellt sich das Problem, daß sich die Effekte der einzelnen Gaskomponenten im Meßsignal überlagern. Beispielsweise führt bei einer Meßtemperatur von  $400^\circ\text{C}$  eine Beaufschlagung der gassensitiven Schicht mit  $\text{CO}$  oder  $\text{NO}$  zu einer Reduzierung des elektrischen Widerstands der gassensitiven Schicht,

während eine Beaufschlagung mit  $\text{NO}_2$  bei dieser Temperatur zu einer Erhöhung des elektrischen Widerstands führt. Auch der Kontakt der gassensitiven Schicht mit Ozon führt zu einer Widerstandserhöhung. Daher können die einzelnen Konzentrationen im Gasgemisch oftmals nicht eindeutig bestimmt werden.

5

Eine Möglichkeit zur Lösung dieses Problems besteht darin, eine Anordnung mehrerer Sensoren mit unterschiedlichen Meßtemperaturen vorzusehen. Während nämlich schon bei relativ geringen Temperaturen von  $150^\circ\text{C}$  bis  $250^\circ\text{C}$  eine erhebliche  $\text{NO}_2$ -Empfindlichkeit vorliegt, liegt eine geeignete Meßtemperatur für CO beispielsweise im Bereich von  $350^\circ\text{C}$  bis  $450^\circ\text{C}$ . Die Anordnung mit einem ganzen Sensorarray ist aber aufwendig und dadurch mit relativ hohen Kosten verbunden.

10

Ein anderer Ansatz zur Lösung des Problems geht dahin, Vergleichsdatensätze für definierte Einzelgase und Gasgemische experimentell bei verschiedenen Temperaturen zu erhalten. Die oben genannte Veröffentlichung sieht zu diesem Zweck vor, mehrere Sensorelemente mit einzelnen Gaskomponenten in definierten Konzentrationen zu beaufschlagen, um das Verhalten des elektrischen Widerstands in Abhängigkeit von der Temperatur zu bestimmen. Mit dem so ermittelten Widerstandsverhalten ist es dann möglich, z. B. ein Gasgemisch aus CO und  $\text{NO}_2$  mit zwei Sensoren zu analysieren, wobei ein Sensor bei  $200^\circ\text{C}$  und ein Sensor bei  $400^\circ\text{C}$  betrieben wird. Ein Nachteil besteht jedoch darin, daß auf diese Weise nur eine Analyse von sehr einfachen Gasgemischen möglich ist. Auch bleiben Wechselwirkungen zwischen den Gasen unberücksichtigt.

15

20

Zusätzlich stört die hohe  $\text{O}_3$ -Empfindlichkeit die Messung erheblich. Die Ozonempfindlichkeit überwiegt in vielen Fällen alle anderen Effekte. Beispielsweise kann bei Ozonkonzentrationen von über 100ppb das Meßsignal nur als Ozonsignal gedeutet werden.

25

Es ist daher die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, einen Halbleiter-Gassensor und eine Gassensoranordnung zu schaffen, der bzw. die zur Analyse eines Gases bzw. Gasgemisches mit mehreren Komponenten, wie z.B. auch Ozon, geeignet ist und darüber hinaus einfach und kostengünstig herstellbar ist. Weiterhin soll ein Verfahren zur

30



Gasanalyse angegeben werden, das die Analyse eines Gases bzw. Gasgemisches mit mehreren Komponenten mittels Halbleitersensoren ermöglicht.

Diese Aufgabe wird durch den Halbleiter-Gassensor gemäß Patentanspruch 1, das Gassensorsystem gemäß Patentanspruch 12 und das Verfahren zur Gasanalyse gemäß Patentanspruch 15 gelöst. Weitere vorteilhafte Merkmale, Aspekte und Details der Erfindung ergeben sich aus den abhängigen Ansprüchen, der Beschreibung und den Zeichnungen.

Der erfindungsgemäße Halbleiter-Gassensor umfaßt eine gassensitive Schicht, deren elektrische Leitfähigkeit durch Kontakt mit einem Gas veränderbar ist, einen Heizer zum Aufheizen der Schicht auf eine definierte Meßtemperatur, Kontaktelektroden zur Messung des elektrischen Widerstands bzw. der elektrischen Leitfähigkeit der gassensitiven Schicht, und eine Kammer, in der die gassensitive Schicht angeordnet ist, wobei die Kammer nach außen hin abschließbar ist, und wobei das Volumen der Kammer so klein gewählt ist, daß mindestens eine Komponente des Gases oder Gasgemisches innerhalb einer vorbestimmten Meßzeit durch Umsetzung, z.B. an der gassensitiven Schicht, weitgehend erschöpft ist.

Dadurch läßt sich insbesondere der störende Einfluß von Ozon bei der Messung

beseitigen.

Durch das kleine Kammervolumen werden einzelne Komponenten des Gases während der Messung umgewandelt, so daß sie keinen oder nur noch einen sehr geringen Beitrag zum Meßsignal liefern. Das verbleibende Meßsignal wird somit nicht mehr durch den Effekt der bereits umgesetzten Gaskomponente überlagert und die Konzentrationen der verbliebenen

Komponenten können leichter ermittelt werden. Durch die Erfindung wird es möglich, die Konzentrationen unterschiedlicher Gaskomponenten in einem Gasgemisch zu bestimmen, ohne daß eine Vielzahl von Sensoren notwendig ist, die bei unterschiedlichen Temperaturen betrieben werden müssen, und die eine aufwendige Auswertung erfordern. Auch kann die Gasanalyse in relativ kurzer Zeit erfolgen, wobei das Kammervolumen von der Art des zu analysierenden Gases und der gewünschten Meßdauer abhängt.

Vorteilhafterweise umfaßt der Halbleiter-Gassensor eine Regeleinrichtung zum treppenstufenförmigen Aufheizen der gassensitiven Schicht, so daß einzelne Komponenten des Gasgemisches bei vorbestimmten Meßtemperaturen selektiv umsetzbar sind.

Bevorzugt ist der Halbleiter-Gassensor mit Techniken der Mikromechanik beispielsweise in Si-Technologie hergestellt. Dies ermöglicht eine einfache, kostengünstige Herstellung und den serienmäßigen Einsatz des Sensors.

Insbesondere kann ein Platin-Heizwiderstand, der mäanderförmig angeordnet ist, als Heizer verwendet werden. Auch sind die Kontaktelektroden bevorzugt aus Platin gefertigt. Dadurch ergibt sich vor allem eine erhöhte Temperaturstabilität und eine gegenseitige Beeinflussung zwischen den Elektroden und dem Widerstandsmaterial wird vermieden.

Vorteilhafterweise ist zwischen dem Heizer und der gassensitiven Schicht eine Passivierungsschicht angeordnet, beispielsweise aus  $\text{SiO}_2$ , die als Isolator dient. Insbesondere kann ein Siliziumsubstrat als Träger vorgesehen sein, sowie eine Nitridmembran, die den Heizer vom Träger trennt.

Die gassensitive Schicht ist bevorzugt aus  $\text{SnO}_2$  gefertigt, sie kann aber auch aus anderen Metalloxiden wie  $\text{WO}_3$  und Titanoxid, oder aus organischen Materialien wie Phtallocyanin gefertigt sein.

Bevorzugt ist der Halbleiter-Gassensor so gestaltet, daß er zur Messung der Konzentrationen von  $\text{CO}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NO}$  und/oder  $\text{O}_3$  geeignet ist. Die Kammer ist bevorzugt eine Mikrokammer, die z.B. aus Silizium gefertigt ist. Dabei beträgt das Kammervolumen vorteilhafterweise ca. 10 bis 500  $\mu\text{l}$ , bevorzugt 10 bis 100  $\mu\text{l}$ , und insbesondere bevorzugt ca. 40  $\mu\text{l}$ .

Gemäß einem weiteren Aspekt der Erfindung wird ein Gassensorsystem bereitgestellt, das mehrere erfindungsgemäße Halbleiter-Gassensoren umfaßt, sowie eine Anordnung von steuerbaren Ventilen und Leitungen zur Gaszufuhr und -abfuhr. Dadurch wird es möglich, Redundanzen zu schaffen um die Lebensdauer des Systems auf kostengünstige Art und Weise zu erhöhen. Auch können eine Vielzahl der Gassensoren individuell eingesetzt

werden, und es kann insbesondere eine Verbesserung der Meßqualität bzw. Genauigkeit erreicht werden. Bevorzugt sind die Halbleiter-Gassensoren in der Art einer Parallelschaltung angeordnet, wobei die Ventile individuell steuerbar sind.

- 5 Gemäß einem noch weiteren Aspekt der Erfindung wird ein Verfahren zur Gasanalyse mit einem Halbleiter-Gassensor angegeben, das die folgenden Schritte umfaßt:  
Bereitstellen eines Halbleiter-Gassensors mit einer gassensitiven Schicht in einer abschließbaren Kammer, Befüllen der Kammer mit einem zu analysierenden Gas oder Gasgemisch und Abschließen der Kammer, Aufheizen der gassensitiven Schicht auf eine  
10 vorbestimmte Meßtemperatur, und Betrachten eines Meßsignals, das z.B. von der elektrischen Leitfähigkeit bzw. dem Ohm'schen Widerstand der gassensitiven Schicht abhängt, zu einem Zeitpunkt der Messung, zu dem mindestens eine Gaskomponente durch Umsetzung in der Kammer so weit erschöpft ist, daß sie keinen oder nur einen relativ geringen Beitrag zum Meßsignal liefert, und Bestimmen des Gehalts zumindest einer  
15 übrigen Gaskomponente aus dem verbleibenden Meßsignal.

Durch das Verfahren können auf einfache Weise Gase bzw. Gasgemische mit mehreren Komponenten, insbesondere auch mit Ozon, analysiert werden, wobei der Aufwand gering ist und auf einfache Auswerteverfahren zurückgegriffen werden kann.

- 20 Vorteilhafterweise wird das Meßsignal an mindestens zwei verschiedenen Zeitpunkten der Messung zur Bestimmung der Gaskomponenten verwendet. Beispielsweise kann aus dem Maximum des Meßsignals und dem anschließenden Abfall des Signals die Konzentration zumindest einer Gaskomponente bestimmt werden. Vorteilhafterweise liegt die  
25 Meßtemperatur im Bereich von ca. 20°C bis 550°C, bevorzugt im Bereich von ca. 50°C bis 400°C und insbesondere bevorzugt im Bereich von ca. 200°C oder 400°C. Dabei kann das Aufheizen schrittweise bzw. treppenstufenartig erfolgen, wobei die Messungen bei verschiedenen Temperaturstufen durchgeführt werden. Besonders bevorzugt wird bei dem Verfahren ein erfindungsgemäßer Halbleiter-Gassensor und/oder ein erfindungsgemäßes  
30 Gassensorsystem eingesetzt.

Nachfolgend wird die vorliegende Erfindung anhand der Figuren beispielhaft beschrieben, wobei

Figur 1 einen Querschnitt durch einen erfindungsgemäßen Halbleiter-Gassensor in schematischer Darstellung zeigt;

Figur 2a und b die Reaktionsmechanismen von CO und NO an der gassensitiven Schicht bei 400°C zeigen;

Figur 3a, b und c unterschiedliche Reaktionsmechanismen von NO<sub>2</sub> bei einer Temperatur von 200°C bzw. 400°C zeigen;

Figur 4 das Sensorsignal bei einer Ozonmessung zeigt;

Figur 5 das Sensorsignal bei einer NO<sub>2</sub>-Messung zeigt;

Figur 6 das Sensorsignal sowohl für eine reine NO<sub>2</sub>-Messung, als auch für eine Messung an O<sub>3</sub>, sowie an einem Gasgemisch aus NO<sub>2</sub> und O<sub>3</sub> zeigt;

Figur 7 die Abhängigkeit der Sensorempfindlichkeit von Konzentrationen verschiedener Gase zeigt;

Figur 8 das Meßsignal für ein Gas zeigt, in dem Stickoxide und O<sub>3</sub>-Moleküle vorhanden sind;

Figur 9 eine Prinzipdarstellung des erfindungsgemäßen Gassensorsystems zeigt; und

Figur 10 die Abhängigkeit der Umsetzungsgeschwindigkeit von Ozon unter no-flow Bedingungen bei verschiedenen Ozonkonzentrationen zeigt.

Figur 1 zeigt einen erfindungsgemäßen Gassensor 10. Auf einem Wafer bzw. Siliziumsubstrat 1, das als Träger dient, ist als Passivierungsschicht eine Nitridmembran 2

angeordnet. Die Nitridmembran 2 dient bei der Herstellung des Wafers als Ätzstop. Auf der Membran 2 befindet sich ein Heizer 3, der durch einen Platin-Heizwiderstand gebildet wird. Der Platin-Heizwiderstand ist mäanderförmig auf der Membran 2 angeordnet und wird mit einer Spannung von bis zu ca. 5 Volt betrieben. Der Platin-Heizwiderstand bzw. Heizer 3 hat eine hohe Temperaturstabilität, weshalb nur eine geringe Sensordrift auftritt. Auf dem Heizer 3 ist eine Passivierungsschicht 4 angeordnet, die als Isolator dient und aus  $\text{SiO}_2$  gefertigt ist. Dies hat den Vorteil einer leichten und genauen Herstellung, die zudem kostengünstig ist. Auf der Passivierungsschicht 4 befindet sich die gassensitive Schicht 5 aus  $\text{SnO}_2$ . Kontaktelektroden 6a und 6b sind ebenfalls auf der Passivierungsschicht 4 angeordnet, um den elektrischen Widerstand der gassensitiven Schicht 5 zu bestimmen. Das so aufgebaute Sensorelement befindet sich in einer Kammer 7, die durch Ventile 8a und 8b nach außen hin abschließbar ist. Die Kammer 7 ist so klein gestaltet, daß Gaskomponenten bei der Messung in der Kammer umgesetzt werden und nach einer vorbestimmten Meßzeit nicht mehr oder nur noch unwesentlich zum Meßsignal beitragen.

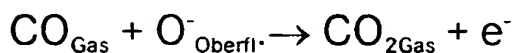
Im vorliegenden Fall ist die Kammer 7 als Mikrokammer gestaltet, wobei das Kammervolumen ca.  $0,5\text{cm}^3$  beträgt. Je nach dem Meßzweck bzw. dem zu analysierenden Gas sind auch wesentlich kleinere Kammervolumen möglich, die z.B. auch im Bereich von ca.  $0,05\text{cm}^3$  liegen können. Derartig kleine Kammern können sehr gut in Mikrotechnologie hergestellt werden. Bei der Messung herrschen in der Kammer sogenannte „No flow“ Bedingungen, d.h. es ist nur ein begrenzter Vorrat an Einzelgasen vorhanden, die zumindest zum Teil umgesetzt werden. Über die Ventile 8a,b und Gasleitungen 9 ist die Kammer 7 befüllbar und wird bei der Messung nach außen hin abgeschlossen. Dadurch erfolgt kein Nachdiffundieren von Gaskomponenten, wie es z.B. bei makroskopischen Gasvolumen stattfindet. Die Kammer 7 kann auch ein größeres Volumen von bis zu einigen  $100\text{ }\mu\text{l}$  aufweisen. Jedoch ist ein Volumen im Bereich von 10 bis  $100\text{ }\mu\text{l}$  besonders vorteilhaft. Die Kammer ist in der bevorzugten Ausführungsform aus Silizium gefertigt.

Da das Kammervolumen vom jeweiligen Meßzweck abhängt, muß die Kammer 7 in ihrer Größe dementsprechend gestaltet bzw. ausgelegt sein. Beispielsweise wird das Volumen der Kammer 7 so gewählt, daß das Gas während einer bestimmten Meßdauer vom entferntesten Punkt der Kammer zum Sensorelement bzw. zur gassensitiven Schicht 5

diffundieren kann. Dort erfolgt dann die Umsetzung mindestens einer Gaskomponente, so daß der Gasvorrat hinsichtlich dieser mindestens einen Komponente innerhalb der gewünschten Meßzeit erschöpft bzw. umgesetzt ist. Dabei muß jedoch keine vollständige Umsetzung erfolgen, sondern es genügt, daß diese Komponente zu einem bestimmten Zeitpunkt nicht mehr wesentlich zum Meßsignal beiträgt bzw. dieses nicht mehr störend überlagert. D.h., die Umsetzung muß während der vorgesehenen Meßzeit so weit erfolgen, daß die Konzentrationen der übrigen Komponenten eindeutig bestimmbar sind.

In der hier gezeigten Ausführungsform besteht die gassensitive Schicht 5 aus Zinnoxidkügelchen, d.h. es liegt ein polykristalines Halbleitermaterial vor. Zwischen den Zinnoxidkügelchen befinden sich Potentialbarrieren, die durch die Beaufschlagung mit Gasen moduliert werden. Beispielsweise findet bei der Beaufschlagung mit Luft an der Oberfläche der Zinnoxidkügelchen eine Oberflächenbelegung mit Sauerstoff statt, die temperaturabhängig ist. Durch den physisorbierten bzw. chemisorbierten Sauerstoff entsteht an den Zinnoxidkügelchen bei steigender Temperatur eine Verarmungsrandschicht, d.h. es entsteht eine Potentialbarriere zwischen den einzelnen Kristalliten. Dadurch sinkt die elektrische Leitfähigkeit.

In Figur 2a ist der Reaktionsmechanismus von CO an der gassensitiven Schicht 5 nach heutigem Erkenntnisstand gezeigt. Dabei wird ein CO Molekül an der Oberfläche adsorbiert, welches dort mit einem Oberflächen-Sauerstoffion reagiert, wobei ein CO<sub>2</sub>-Molekül und ein Elektron entsteht:



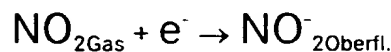
Das entstehende CO<sub>2</sub> desorbiert von der SnO<sub>2</sub> Oberfläche und das entstehende Elektron wird an das SnO<sub>2</sub> abgegeben. Dadurch erhöht sich die Leitfähigkeit in der SnO<sub>2</sub> Schicht, d.h. der elektrische Widerstand sinkt. Anders ausgedrückt, die Verarmungsrandschicht wird kleiner und die Potentialbarriere wird reduziert. Bei dieser Messung ist eine Temperatur im Bereich von 400°C vorteilhaft, da hier eine relativ große Empfindlichkeit vorliegt.

In Figur 2b ist der Reaktionsmechanismus am Beispiel eines NO-Moleküls gezeigt. Es ist zu erkennen, daß der Reaktionsmechanismus von NO an der SnO<sub>2</sub> Schicht ganz ähnlich abläuft wie der Reaktionsmechanismus von CO. Durch ein Sauerstoffion O<sup>-</sup> an der Oberfläche der gassensitiven Schicht wird ein NO-Molekül adsorbiert bzw. chemisorbiert, wobei folgende Reaktion abläuft:



An der Oberfläche werden NO und O<sub>2</sub>-Moleküle desorbiert und es erhöht sich die elektrische Leitfähigkeit. Auch bei dieser Messung ist der bevorzugte Temperaturbereich zwischen 400°C und 500°C.

Im Fall von NO<sub>2</sub> findet ein wesentlich komplexerer Reaktionsvorgang statt. Figur 3a zeigt den Reaktionsmechanismus von NO<sub>2</sub> an der gassensitiven Schicht 5 bei einer Temperatur von bis zu 200°C. Dabei wird ein NO<sub>2</sub> Molekül an der Oberfläche der SnO<sub>2</sub>-Schicht 5 adsorbiert und es bindet sich unter Aufnahme eines Elektrons an die Oberfläche:

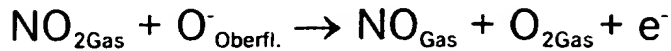


Dadurch erhöhen sich die Potentialbarrieren an den SnO<sub>2</sub>-Korngrenzen und die elektrische Leitfähigkeit wird verringert. Anschließend desorbiert ein NO-Molekül von der Oberfläche und läßt ein O<sup>-</sup> an der Oberfläche zurück:



Bei einer höheren Temperatur von ca. 400°C findet eine konzentrationsabhängige Reaktion statt. Der Reaktionsmechanismus von NO<sub>2</sub> bei einer Temperatur von 400°C und bei geringen Konzentrationen ist in Figur 3b gezeigt. Das NO<sub>2</sub> Molekül bindet sich an das nun an der Oberfläche verfügbare O<sup>-</sup> und anschließend werden NO- und O<sub>2</sub>-Moleküle

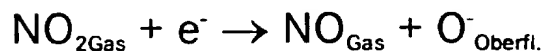
desorbiert. Dabei wird ein Elektron an die SnO<sub>2</sub> Schicht abgegeben, wodurch sich die elektrische Leitfähigkeit erhöht:



5

Bei höheren Konzentrationen ist die Reaktion jedoch anders. Figur 3c zeigt den Reaktionsmechanismus von NO<sub>2</sub> an der SnO<sub>2</sub> Oberfläche bei hohen Konzentrationen und bei einer Temperatur von 400°C. Dabei werden NO<sub>2</sub> Moleküle adsorbiert, wobei ein Elektron aufgenommen wird. Anschließend desorbiert NO von der Oberfläche und es bleibt ein O<sup>-</sup> an der Oberfläche zurück. Die elektrische Leitfähigkeit verringert sich:

10



Darüber hinaus hat O<sub>3</sub> einen starken Effekt bei der Messung, der das Meßsignal

15

wesentlich beeinflusst. Dabei wird ein O<sup>-</sup> an der Oberfläche der gassensitiven Schicht 5 gebunden und ein O<sub>2</sub>-Molekül desorbiert von der Oberfläche. Diese Reaktion tritt hauptsächlich im Randbereich der gassensitiven Schicht 5 bzw. bei Dünnschichten auf. Bei dickeren Schichten hingegen bleiben die tiefergelegenen Bereiche unbeeinflusst von O<sub>3</sub>. Andere Moleküle hingegen, wie z.B. CO, gelangen in tiefere Bereiche und reagieren dort mit der gassensitiven Schicht 5 bzw. mit dem SnO<sub>2</sub>.

20

Durch die Mikrokammer 7 ist der Gasvorrat innerhalb der Kammer beschränkt. Durch Diffusion oder Anströmung gelangen nach und nach die in der Kammer 7 befindlichen O<sub>3</sub>-Moleküle an die Oberfläche der gassensitiven Schicht 5 und werden dort zu O<sub>2</sub> umgesetzt

25

Besonders wesentlich dabei ist, daß verbleibenden O<sub>2</sub>-Moleküle die Messung nicht stören, da das Sensorelement mit der gassensitiven Schicht 5 nicht auf die wenigen vorhandenen O<sub>2</sub>-Moleküle anspricht.



Nachfolgend werden Messungen beschrieben, die an verschiedenen Gasen durchgeführt wurden.

- 5    Figur 4 zeigt das Sensorsignal in Abhängigkeit von der Zeit bei einer Ozonmessung. Zunächst werden die Ventile 8a, 8b, der Kammer 7 (Fig. 1) geöffnet, um in der Kammer einen konstanten Gasfluß zu erreichen. Dadurch wird der Sensor konditioniert. Der Gasfluß besteht aus synthetischer Luft mit 30% relativer Luftfeuchte. Dieser Zustand ist in der Figur 4 durch den Bereich 1 dargestellt. Dabei befindet sich der Sensor im
- 10 Gleichgewicht mit der strömenden Umgebungsluft. Nun werden die Ventile 8a, 8b geschlossen und aufgrund der Kammererwärmung steigt die Luftfeuchte in der Kammer, da Wasser von den Kammerwänden desorbiert. Das Sensorsignal sinkt ab und der Endwert wird als Eich- oder Nullgaswert in einem Speicher abgelegt (Bereich 2). Die
- 15 Luftfeuchtigkeit verringert den elektrischen Widerstand der  $\text{SnO}_2$  Schicht, da das Wasser auf der  $\text{SnO}_2$  Oberfläche  $\text{OH}^-$  Gruppen bildet, wobei atomarer Wasserstoff frei wird, der zur Reduktion der  $\text{SnO}_2$  Schicht führt.

- Im Bereich 3 von Figur 4 werden die Ventile 8a, 8b wieder geöffnet, wodurch der Sensor erneut im Gasfluß konditioniert wird. Die Luftfeuchte sinkt und das Meßsignal steigt. In
- 20 diesem Bereich wird der Ausgangszustand wieder hergestellt. Der Bereich 4 zeigt die Zugabe von Ozon (50ppb) zum Gasfluß.

- Nun werden die Ventile 8a, 8b wieder geschlossen (Bereich 5). Die eigentliche Meßung wird durchgeführt. In der Kammer 7 herrscht eine No-flow Situation, und aufgrund der
- 25 Kammererwärmung steigt die Luftfeuchte in der Kammer, da eine Desorbition von  $\text{H}_2\text{O}$  von den Kammerwänden erfolgt. Das Sensorsignal sinkt und das Ozon in der Kammer zerfällt zu  $\text{O}_2$ . Diese geringe Zunahme der  $\text{O}_2$ -Konzentration erkennt der Sensor nicht. Daher erreicht das Sensorsignal S im Bereich 5 den gleichen Endwert wie im Bereich 2.
- Anschließend werden im Bereich 6 die Ventile wieder geöffnet, der Ausgangszustand wird
- 30 wieder hergestellt. Entscheidend bei dieser Messung ist, daß der Sensor das  $\text{O}_3$  nach einer gewissen Zeit, die vom Kammervolumen und von der  $\text{O}_3$ -Konzentration abhängt, nicht

mehr sieht. Das Meßsignal wird also nach einer gewissen Zeit nicht mehr vom  $O_3$  bestimmt.

Figur 5 zeigt eine  $NO_2$ -Messung. Im Vergleich zu der  $O_3$  Messung, die in Figur 4 gezeigt ist, sinkt hier das Sensorsignal im Bereich 5 nicht wieder auf den Ausgangswert ab. Hier desorbiert also  $NO_2$  als  $NO$  und  $O_2$  von der Zinnoxidoberfläche, welches in der geschlossenen Meßkammer 7 wieder zu  $NO_2$  aufoxidiert, da das chemische Gleichgewicht bei annähernder Raumtemperatur bei  $NO_2$  bzw.  $N_2O_4$  liegt. Die Größe des Offsets im Bereich 5 ist ein Maß für die  $NO_2$  Konzentration in der geschlossenen Meßkammer 7.

Die Ozonkonzentration bzw. die  $NO_2$  Konzentration wird durch Anfiten einer Funktion an das Meßsignal und Vergleich mit Werten in einer Eich Tabelle ermittelt. Das Meßsignal folgt einer e-Funktion der Form  $S=A + B \times \text{EXP}(t/\tau)$ . Fittet man diese Funktion an das Meßsignal an, so erhält man den Endwert, der sich nach unendlich langer Zeit einstellt. Der sich so ergebende Signalwert wird mittels einer Eich Tabelle einer Ozonkonzentration zugeordnet.

Bei der  $NO_2$  Messung in Figur 5 wird der Eichwert aus dem Bereich 2 vom errechneten Endwert aus Bereich 5 abgezogen. Dieser Wert wird dann ebenfalls mittels einer Eich Tabelle einer  $NO_2$ -Konzentration zugeordnet.

Figur 6 zeigt das Meßsignal sowohl für eine reine  $NO_2$ -Messung als auch für eine  $O_3$ -Messung, sowie eine Messung, die mit einem Gasgemisch aus  $NO_2$  und  $O_3$  durchgeführt wurde. Dabei ist deutlich zu erkennen, daß bei der gemischten Zugabe von  $NO_2$  und  $O_3$  das Sensorsignal dem Verlauf der  $NO_2$  Messung folgt. Daraus folgt, daß aus dem gemischten Signal in der No-flow Situation der  $NO_2$ -Anteil bestimmt werden kann. Aus dem Summensignal in der Flow Situation kann bei geringer  $NO_2$ -Konzentration direkt auf die Ozonkonzentration geschlossen werden, da die Antwort des Sensors gegenüber Ozon um Größenordnungen höher ist als gegenüber  $NO_2$ . Bei höheren  $NO_2$ -Konzentrationen wird die Ozonkonzentration mittels der gemessenen  $NO_2$ -Konzentration berechnet.

Figur 7 zeigt die Abhängigkeit der Sensorempfindlichkeit von Konzentrationen verschiedener Gase. Dabei ist klar zu erkennen, daß die Ozonempfindlichkeit die Empfindlichkeit für alle anderen Gase überwiegt. Für die Signalauswertung bedeutet das, daß zwei Fälle unterschieden werden müssen. Im Bereich von Ozonkonzentrationen größer als 100ppb kann das Meßsignal direkt als Ozonsignal gedeutet werden. Jedoch muß für Konzentrationen unterhalb 100ppb das Ozonsignal um den  $\text{NO}_2$ -Anteil korrigiert werden, da dieses Gas den nächsthöheren Sensoreinfluß hat. Die Korrektur erfolgt mittels dem  $\text{NO}_2$ -Wert, der mittels der No-flow Messung gewonnen wird.

Gase wie  $\text{CO}$  und  $\text{CH}_4$  lassen sich vollständig zu  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  umwandeln. Dabei hat  $\text{CO}_2$  keinen Einfluß auf das Meßsignal und die anfallende Menge an  $\text{H}_2\text{O}$  ist bei kleinen  $\text{CH}_4$  Konzentrationen zu gering, um eine Auswirkung auf das Meßsignal hervorzurufen. Falls bei der Messung Gase auftreten, die nicht getestet wurden, jedoch das Meßergebnis verfälschen könnten, werden geeignete Filter gewählt, die im Bereich der Gassensorik üblich sind und dem Fachmann bekannt sind.

Das in Fig. 8 gezeigte Beispiel zeigt eine Messung an einem Gas, in dem Stickoxide und  $\text{O}_3$ -Moleküle vorhanden sind. Durch Öffnen der Ventile 8a, 8b wird die Meßkammer 7 über die Gasleitungen 9 mit dem zu analysierenden Gas gefüllt.

Durch den Heizer 3 wird die gassensitive Schicht 5 auf die vorbestimmte Meßtemperatur gebracht bzw. auf dieser Temperatur gehalten, falls sie bereits aufgeheizt ist. Die Meßtemperatur beträgt hier  $400^\circ\text{C}$ . Über die Kontaktelektroden 6a, 6b wird der elektrische Widerstand der gassensitiven Schicht 5 gemessen.

Fig. 8 zeigt das Meßsignal  $S$  in Abhängigkeit von der Zeit  $t$ . Zu Beginn der Messung bleibt das Signal  $S$  annähernd konstant, während es zum Zeitpunkt  $t_1$  stark ansteigt und zum Zeitpunkt  $t_2$  ein Maximum erreicht. Anschließend erfolgt ein relativ rascher Abfall des Signals  $S$  und es erreicht zum Zeitpunkt  $t_3$  einen annähernd konstanten Wert. Zu Beginn der Messung wird das Meßsignal hauptsächlich durch das vorhandene  $\text{O}_3$  bestimmt, d.h. der Effekt von Stickoxid wird vollkommen überdeckt. Der starke Anstieg des Signals  $S$  bis

zum Zeitpunkt t2 erfolgt aufgrund der oben beschriebenen Reaktion der O<sub>3</sub>-Moleküle an der SnO<sub>2</sub> Oberfläche. Da der Vorrat an O<sub>3</sub>-Molekülen in der Kammer 7 jedoch begrenzt ist und die O<sub>3</sub> Moleküle nach und nach umgesetzt werden erfolgt nun, d.h. nach dem Zeitpunkt t2, eine Verringerung des Meßsignals bzw. des Ohm'schen Widerstands in der SnO<sub>2</sub> Schicht. Zum Zeitpunkt t3 ist das Signal dann vollständig oder fast vollkommen unbeeinflusst von O<sub>3</sub> und der Signalwert S zum Zeitpunkt t3 wird maßgeblich durch die Konzentration der vorhandenen Stickoxide bzw. NO charakterisiert. Daraus läßt sich, unbeeinflusst von O<sub>3</sub>, die Konzentration der Stickoxide in dem Gasgemisch bestimmen.

5 Je nach Meßzweck bzw. den gestellten Anforderungen können auch mehrere Sensorelemente mit gassensitiven Schichten 5 in der Kammer 7 angeordnet sein. Diese können z.B. bei unterschiedlichen Meßtemperaturen betrieben werden, so daß auf die oben beschriebene Weise verschiedene Gaskomponenten zum Zeitpunkt t3 der Messung bestimmt werden können. Auch ist es möglich, die Konzentrationen verschiedener Gaskomponenten durch Vergleich mit gemessenen Werten bei bekannten Konzentrationen zu ermitteln. Dabei wird der Meßwert zu einem Zeitpunkt herangezogen, an dem die O<sub>3</sub>-Komponente bzw. mindestens eine Komponente vollständig bzw. annähernd vollständig umgesetzt ist, so daß das verbleibende Meßsignal die Konzentrationen der übrigen Komponenten charakterisiert.

20 Figur 9 zeigt eine bevorzugte Ausführungsform eines Gassensorsystems gemäß der vorliegenden Erfindung. Dabei sind zwei Halbleiter-Gassensoren 10a, 10b in einem System von Gasleitungen 90 parallel zueinander angeordnet. Die Halbleiter-Gassensoren 10a, 10b wurden oben beschrieben. Über steuerbare Ventile 80 sind die Meßkammer 70a, 70b der Halbleiter-Gassensoren 10a, 10b befüllbar. Dabei kann die Befüllung mit Gas und das Abschließen der Kammern 70a, 70b je nach den Anforderungen bzw. der beabsichtigten Messung individuell erfolgen.

30 Figur 10 zeigt die Abhängigkeit der Umsetzungsgeschwindigkeit von Ozon unter no-flow Bedingungen bei verschiedenen Ozonkonzentrationen. Aufgetragen ist die Reaktionsgeschwindigkeit, ausgedrückt durch den Gradienten der Meßkurve, gegen verschiedene Ozonkonzentrationen. In einer großen Meßkammer erfolgt innerhalb eines

vernünftigen Zeitfensters keine Umsetzung des Ozons. Eine kleine Kammergröße führt zur Ozonumsetzung, eine weitere Reduzierung des Volumens erhöht die Umsetzungsgeschwindigkeit.

- 5 Um das Totvolumen in der Kammer 7 bzw. den Kammern 70a, 70b zu minimieren, werden Ventile in Flanschbauweise eingesetzt. Das Gasflußsystem ist in den bevorzugten Ausführungsformen aus Polyetheretherketon (PEEK) hergestellt. Dieses Material ist besonders resistent gegenüber den beschriebenen Gasen. Das Gasflußsystem ist durch gezielte Bohrungen in einer Platte bzw. einem Träger realisiert, wodurch das Totvolumen
- 10 noch weiter minimiert ist. Die besonderen Vorteile dieser Bauweise sind das geringe Kammervolumen und die Möglichkeit einer Messung in einer No-flow Situation in einem besonders kleinen Kammervolumen. Durch Herstellung der Kammer aus Silizium mittels Technologien der Mikromechanik kann das Volumen extrem klein gestaltet werden, wobei eine einfache Herstellung und Wartung möglich ist, was zu einer beträchtlichen
- 15 Kostensenkung führt.

20

25

30

**Patentansprüche**

1. Halbleiter-Gassensor (10; 10a, 10b) mit  
einer gassensitiven Schicht (5), deren elektrische Leitfähigkeit durch Kontakt mit  
5 einem Gas veränderbar ist, einem Heizer (3) zum Aufheizen der Schicht (5) auf eine  
definierte Meßtemperatur, Kontaktelektroden (6a, 6b) zur Messung des elektrischen  
Widerstands oder der Leitfähigkeit der gassensitiven Schicht (5), und  
einer Kammer (7), in der die gassensitive Schicht (5) angeordnet ist, dadurch  
gekennzeichnet,  
10 daß die Kammer nach außen hin abschließbar ist, und  
daß das Volumen der Kammer (7) so klein gewählt ist, daß mindestens eine  
Komponente eines in der Kammer befindlichen Gases oder Gasgemisches innerhalb  
einer vorbestimmten Meßzeit durch Umsetzung weitgehend erschöpft ist.
- 15 2. Halbleiter-Gassensor nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch eine Regeleinrichtung  
zum treppenstufenförmigen Aufheizen der gassensitiven Schicht (5), so daß einzelne  
Komponenten des Gases bei vorbestimmten Meßtemperaturen selektiv umsetzbar  
sind.
- 20 3. Halbleiter-Gassensor nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß er mit  
Techniken der Mikromechanik hergestellt oder herstellbar ist.
4. Halbleiter-Gassensor nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der  
Heizer (3) ein Platin-Heizwiderstand ist, der mäanderförmig angeordnet ist.  
25
5. Halbleiter-Gassensor nach den Ansprüchen 1 bis 4, gekennzeichnet durch eine  
Passivierungsschicht (4), die zwischen dem Heizer (3) und der gassensitiven Schicht  
(5) angeordnet ist und aus SiO<sub>2</sub> gefertigt ist.
- 30 6. Halbleiter-Gassensor nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die  
Kontaktelektroden (6a, 6b) aus Platin gefertigt sind.

7. Halbleiter-Gassensor nach den Ansprüchen 1 bis 6, gekennzeichnet durch ein Siliziumsubstrat als Träger (1) und eine Nitritmembran (2), die den Heizer (3) vom Träger (1) trennt.
- 5 8. Halbleiter-Gassensor nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die gassensitive Schicht aus  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{WO}_3$ , Titanoxid oder organischen Materialien wie Phtallozyanin gefertigt ist.
- 10 9. Halbleiter-Gassensor nach den Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß er zur Messung der Konzentrationen von  $\text{CO}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NO}$ , und/oder  $\text{O}_3$  ausgestaltet ist.
10. Halbleiter-Gassensor nach den Ansprüchen 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Kammer (7) aus Silizium gefertigt oder herstellbar ist.
- 15 11. Halbleiter-Gassensor nach den Ansprüchen 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß das Kammervolumen  $0,05$  bis  $10\text{cm}^3$ , bevorzugt  $0,3$  bis  $0,7\text{cm}^3$  und insbesondere bevorzugt ca.  $0,5\text{cm}^3$  beträgt.
- 20 12. Gassensorsystem, gekennzeichnet durch mehrere Halbleiter-Gassensoren nach den Ansprüchen 1 bis 11, eine Anordnung von steuerbaren Ventilen (80), sowie Leitungen (90) zur Gaszufuhr und -abfuhr.
- 25 13. Gassensorsystem nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Halbleiter-Gassensoren (10a, 10b) in der Art einer Parallelschaltung angeordnet sind.
14. Gassensorsystem nach Anspruch 12 oder 13, dadurch gekennzeichnet, daß die Ventile (80) individuell steuerbar sind.
- 30 15. Verfahren zur Gasanalyse mit einem Halbleiter-Gassensor, mit den Schritten:  
Bereitstellen eines Halbleiter-Gassensors (10; 10a, 10b) mit einer gassensitiven Schicht (5) in einer abschließbaren Kammer (7; 70),

Befüllen der Kammer (7; 70) mit einem zu analysierenden Gas oder Gasgemisch und  
Abschließen der Kammer,

Aufheizen der gassensitiven Schicht (5) des Halbleiter-Gassensors (10; 10a, 10b)  
und/oder Halten der gassensitiven Schicht auf einer vorbestimmten Meßtemperatur,

5 Betrachten eines Meßsignals, das von der elektrischen Leitfähigkeit der gassensitiven  
Schicht (5) abhängt, zu einem Zeitpunkt, an dem mindestens eine Gaskomponente  
durch Umsetzung in der Kammer so weit erschöpft ist, daß sie keinen wesentlichen  
Beitrag mehr zum Meßsignal liefert, und

Bestimmen des Gehalts zumindest einer übrigen Gaskomponente aus dem  
10 verbleibenden Meßsignal.

16. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß das Meßsignal  
zeitabhängig beobachtet wird und die Messung zu mindestens zwei verschiedenen  
Zeitpunkten zur Bestimmung der Gaskomponenten verwendet wird.

15 17. Verfahren nach Anspruch 15 oder 16, wobei aus dem Maximum des Meßsignals und  
dem anschließenden Abfall des Meßsignals die Konzentration zumindest einer  
Gaskomponente bestimmt wird.

20 18. Verfahren nach den Ansprüchen 15 bis 17, wobei die Meßtemperatur im Bereich von  
20°C bis 550°C, bevorzugt im Bereich von 50°C bis 400°C und insbesondere  
bevorzugt im Bereich von ca. 200°C und/oder 400°C liegt.

25 19. Verfahren nach den Ansprüchen 15 bis 18, wobei das Aufheizen schrittweise erfolgt  
und Messungen bei verschiedenen Meßtemperaturen durchgeführt werden.

20. Verfahren nach den Ansprüchen 15 bis 19, durchgeführt mit einem Halbleiter-  
Gassensor nach einem der Ansprüche 1 bis 11 und/oder einem Gassensorsystem  
nach Anspruch 13 oder 14.



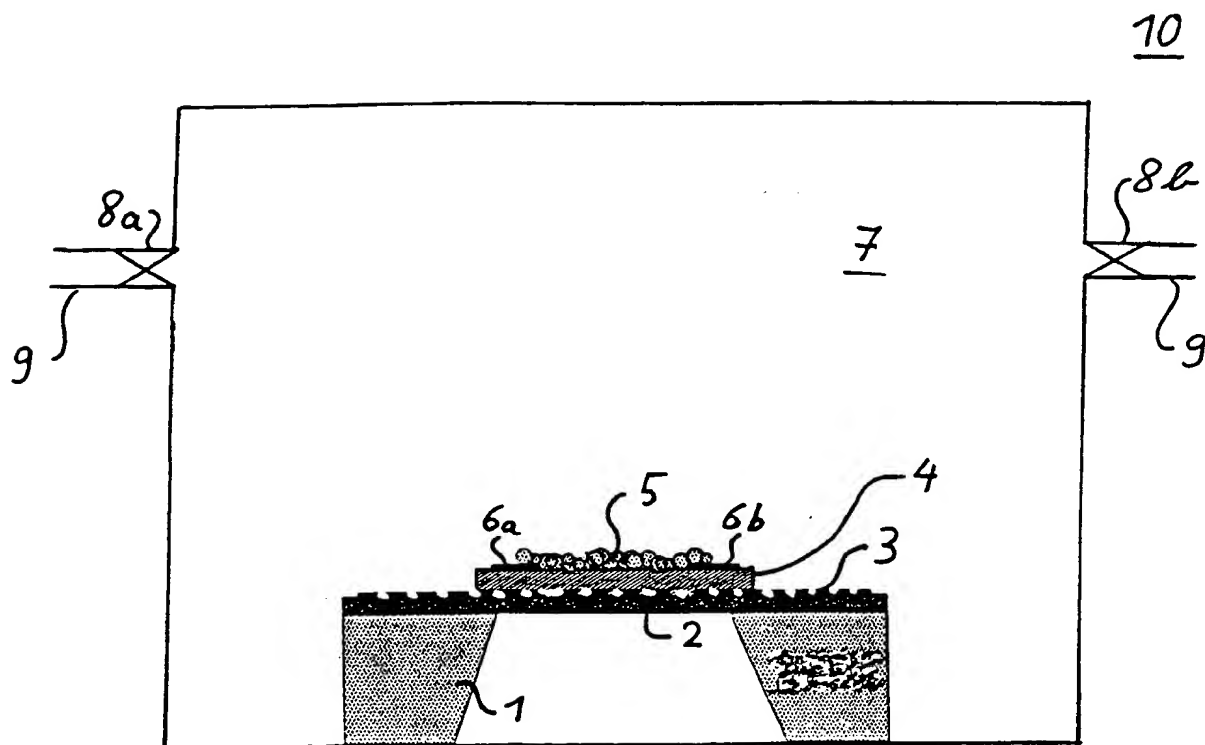
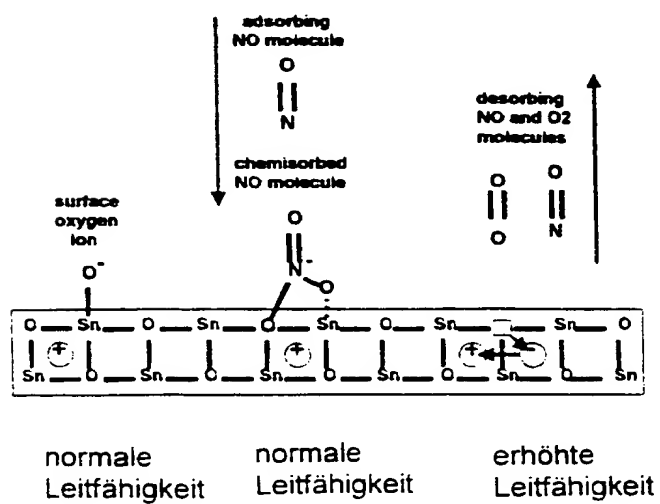
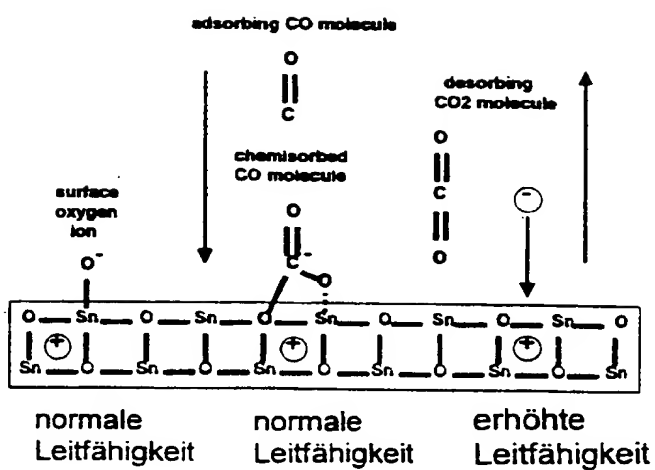


Fig. 1

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

3/7

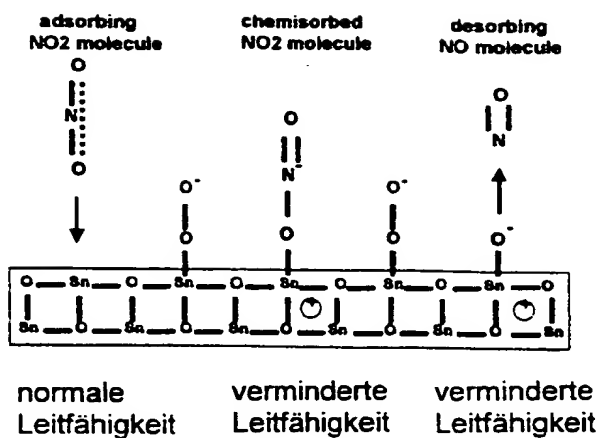


Fig. 3a

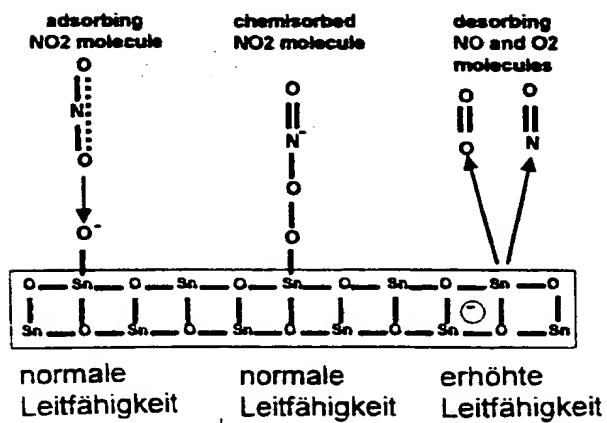


Fig. 3b

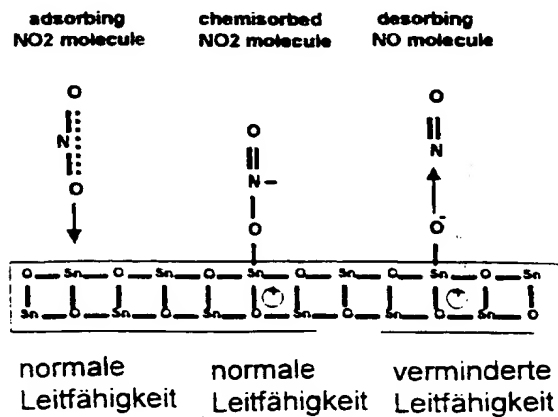


Fig. 3c

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

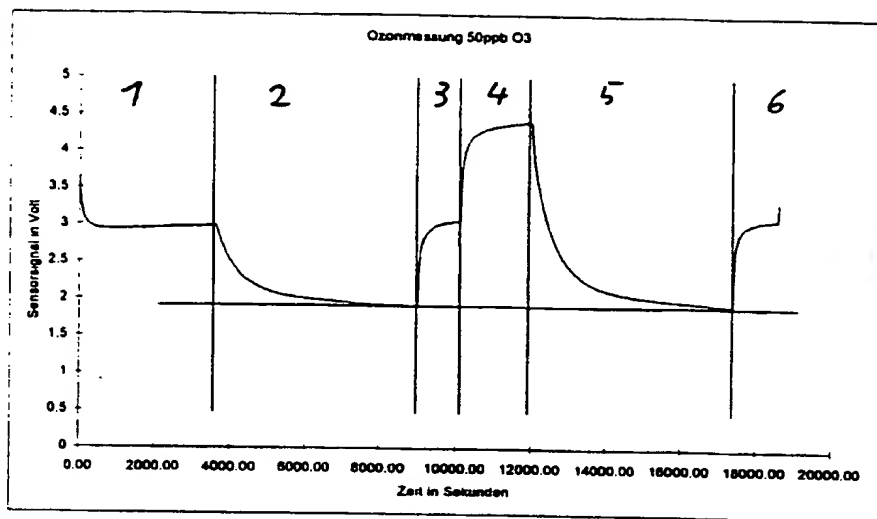


Fig. 4

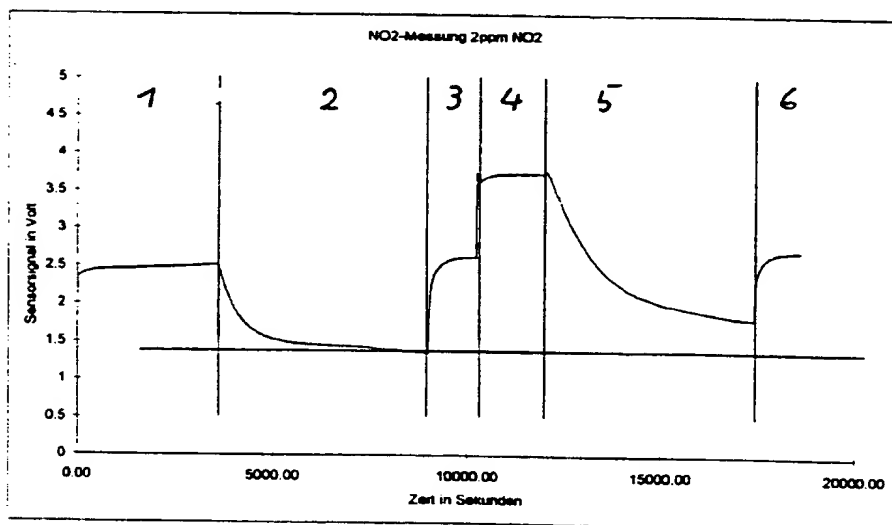


Fig. 5

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



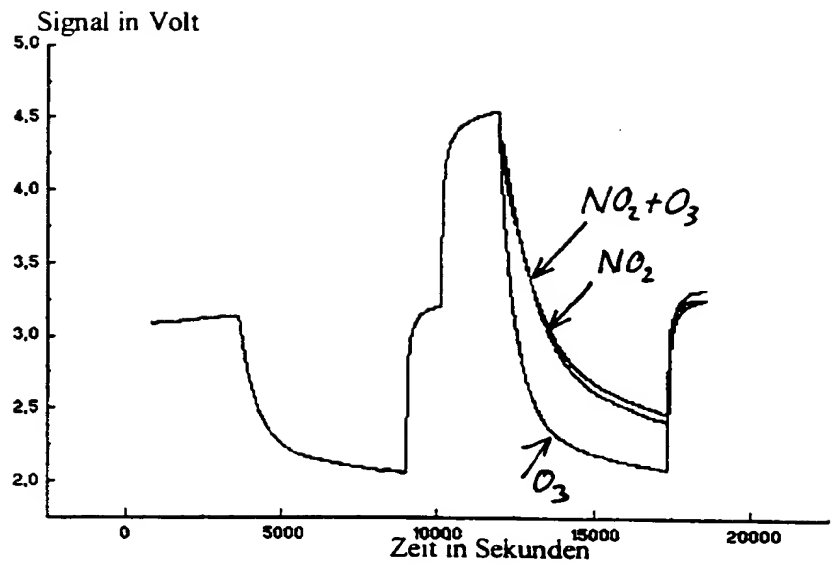


Fig. 6

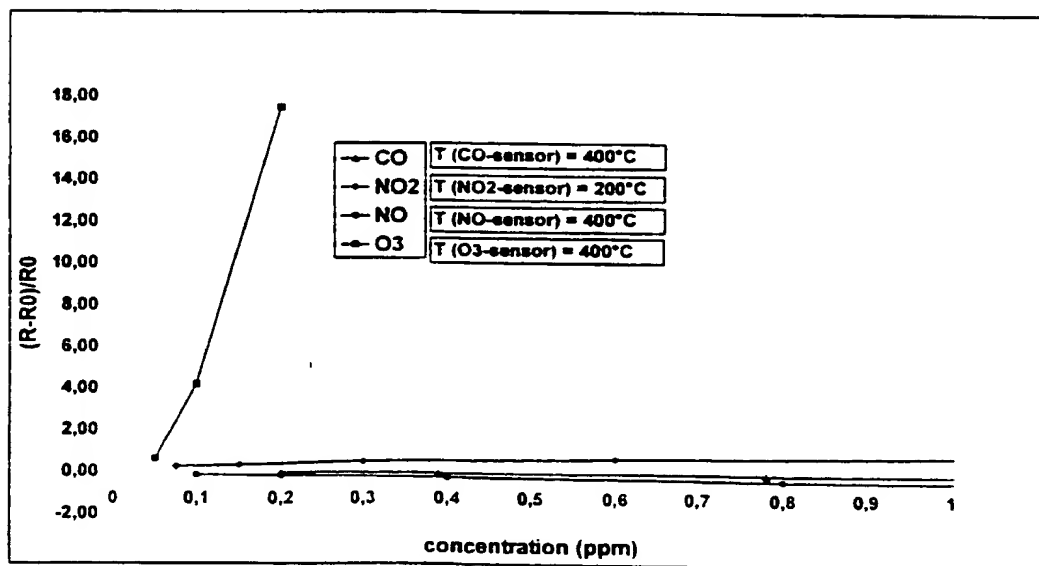


Fig. 7

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

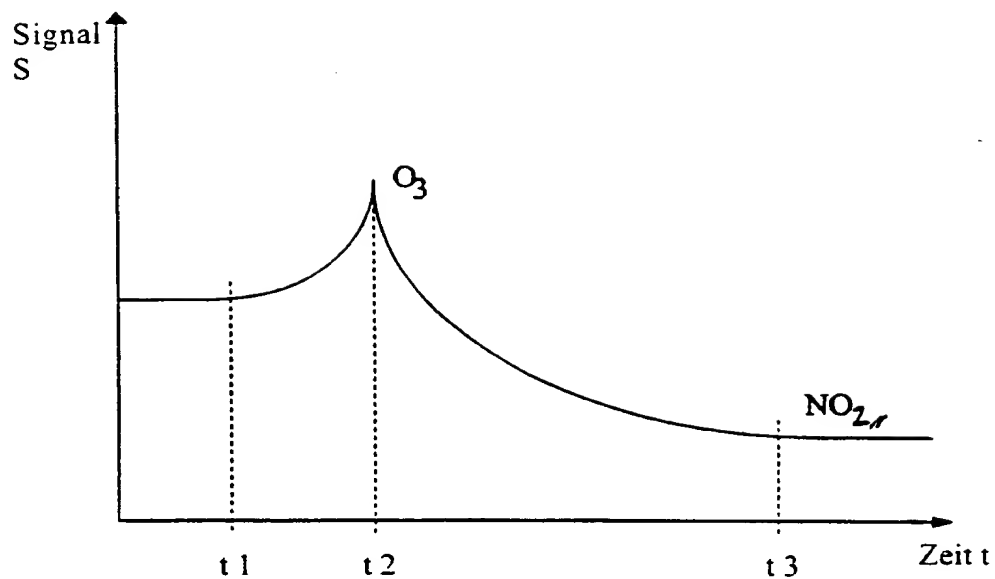


Fig. 8

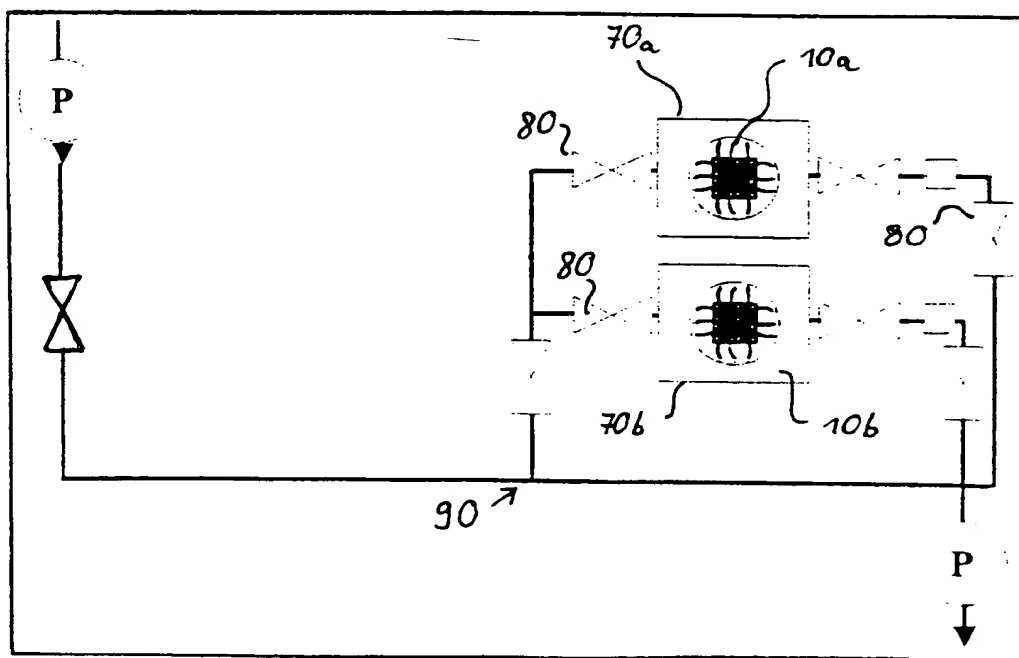


Fig. 9

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

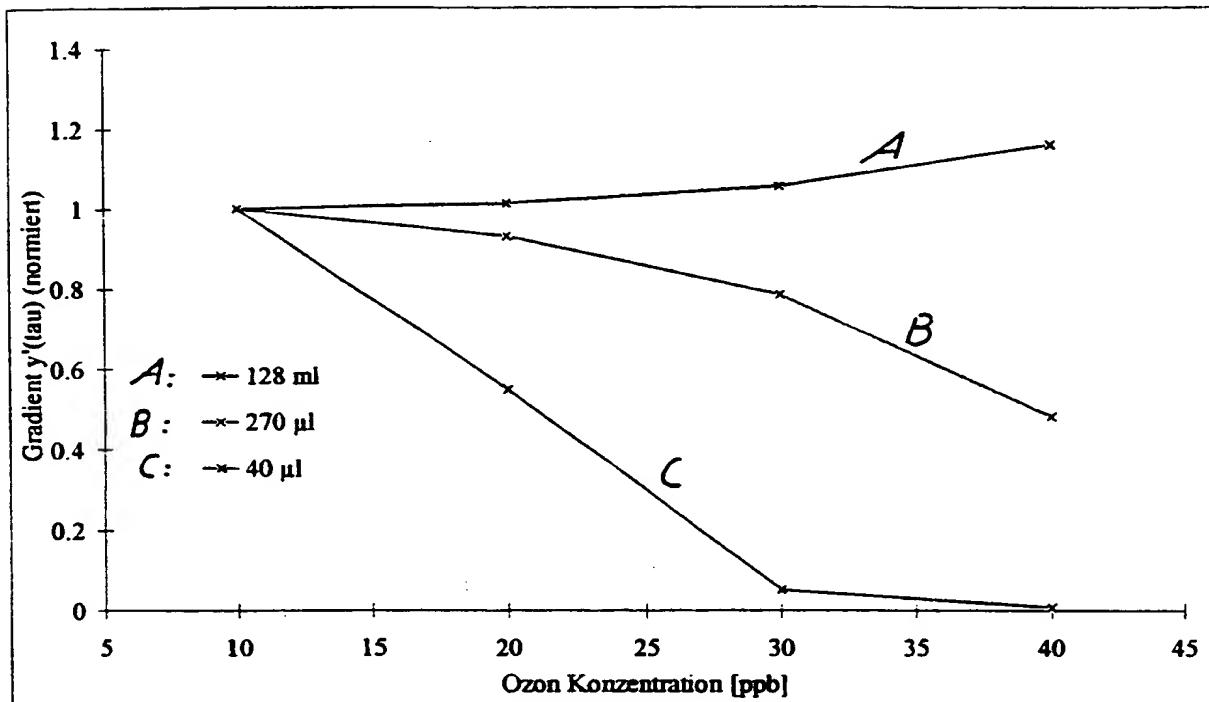


Fig. 10

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
7. Dezember 2000 (07.12.2000)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer

WO 00/73776 A3

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: G01N 27/12

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE00/01510

(22) Internationales Anmeldedatum:  
12. Mai 2000 (12.05.2000)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
199 24 906.7 31. Mai 1999 (31.05.1999) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von  
US): EADS DEUTSCHLAND GMBH [DE/DE]; 81663  
München (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BECKER, Thomas  
[DE/DE]; Putzbrunner Strasse 26, D-85521 Ottobrunn  
(DE). MÜHLBERGER, Stephan [DE/DE]; Blindauer  
Str. 12, D-83242 Reit im Winkl (DE). MÜLLER, Ger-  
hard [DE/DE]; Sudetenstrasse 126, D-85567 Grafing  
(DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): JP, KR, SG, US.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT,  
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,  
NL, PT, SE).

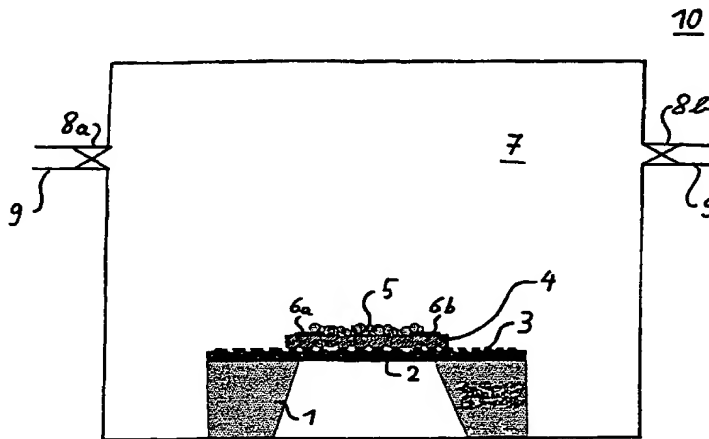
Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: SEMICONDUCTOR GAS SENSOR, GAS SENSOR SYSTEM AND METHOD OF GAS ANALYSIS

(54) Bezeichnung: HALBLEITER-GASSENSOR, GASSENSORSYSTEM UND VERFAHREN ZUR GASANALYSE



(57) Abstract: The invention relates to a semiconductor gas sensor (10) comprising a gas-sensitive layer (5), a heater (3) for heating the layer to a defined measurement temperature and contact electrodes (6a, 6b) for measuring the electric resistance of the gas-sensitive layer (5), and a micro-chamber (7) in which the gas-sensitive layer (5) is positioned. The micro-chamber (7) can be closed off towards the exterior and is configured such that its volume is so small that at least one component of the gas or gas mixture to be analyzed is at least to a large extent depleted within a defined measurement period by reaction on the gas-sensitive layer. Owing to the limited gas supply and the reaction of one component of the gas during the measurement gases or gas mixtures containing several components can be analyzed, the measurement signal being obtained after at least one component has reacted. Several sensor elements with gas-sensitive layers can be arranged in the chamber, which can be operated at different temperatures. A gas-sensor system consists, for example, of at least two semiconductor gas sensors with micro-chambers (7) which are arranged in a system comprising gas lines and valves and can be individually filled.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 00/73776 A3



(88) Veröffentlichungsdatum des internationalen  
Recherchenberichts:

26. Juli 2001

*Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen  
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on  
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe  
der PCT-Gazette verwiesen.*

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(57) Zusammenfassung: Ein Halbleiter-Gassensor (10) mit einer gassensitiven Schicht (5), einem Heizer (3) zum Aufheizen der Schicht auf eine definierte Messtemperatur und Kontaktelektroden (6a, 6b) zur Messung des elektrischen Widerstands der gassensitiven Schicht (5) umfasst eine Mikrokammer (7), in der die gassensitive Schicht (5) angeordnet ist. Die Kammer (7) ist nach aussen hin abschliessbar und derart gestaltet, dass das Kammervolumen so klein ist, dass mindestens eine Komponente eines zu analysierenden Gases oder Gasgemisches innerhalb einer vorbestimmten Messzeit durch Umsetzung an der gassensitiven Schicht zumindest weitgehend erschöpft ist. Durch den beschränkten Gasvorrat und die Umsetzung einer Komponente des Gases während der Messung können Gase bzw. Gasgemische mit mehreren Komponenten analysiert werden. Dabei wird auf das Messsignal nach der Umsetzung von mindestens einer Komponente zurückgegriffen. In der Kammer können mehrere Sensorelemente mit gassensitiven Schichten angeordnet sein, die bei unterschiedlichen Temperaturen betrieben werden können. Ein Gassensorsystem besteht z.B. aus mindestens zwei Halbleiter-Gassensoren mit Mikrokammern (7), die in einem System aus Gasleitungen und Ventilen angeordnet und individuell befüllbar sind.



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/DE 00/01510

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 7 G01N27/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 G01N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 0 157 247 A (CERBERUS AG) 9 October 1985 (1985-10-09) page 6, line 7 - line 25; figure 1	1, 12, 15
Y	FR 1 019 941 A (CHARBONNAGES DE FRANCE) 3 February 1953 (1953-02-03) claim A	1, 12, 15
A	GB 2 218 523 A (ATOMIC ENERGY AUTHORITY UK) 15 November 1989 (1989-11-15) abstract; figure 2	2
A	DE 41 39 721 C (SIEMENS A.G.) 24 June 1993 (1993-06-24) column 2, line 44 -column 4, line 24 -/-	2, 3

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

2 February 2001

Date of mailing of the international search report

08/02/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Duchatellier, M

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/DE 00/01510

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 42 43 644 A (SOLLBOEHMER, OLAF) 30 June 1994 (1994-06-30) column 2, line 40 -column 3, line 21; figures 1,2 ---	1
A	US 5 811 662 A (WILLIAMS DAVID EDWARD ET AL) 22 September 1998 (1998-09-22) abstract ---	8
A	US 4 455 378 A (HEILAND GERHARD ET AL) 19 June 1984 (1984-06-19) abstract ---	8
A	WO 93 08467 A (CAPTEUR SENSORS & ANALYSERS) 29 April 1993 (1993-04-29) abstract -----	13

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/DE 00/01510

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0157247	A	09-10-1985	CH 667739 A ES 542649 D ES 8608681 A JP 60228949 A	31-10-1988 16-06-1986 01-12-1986 14-11-1985
FR 1019941	A	03-02-1953	NONE	
GB 2218523	A	15-11-1989	NONE	
DE 4139721	C	24-06-1993	NONE	
DE 4243644	A	30-06-1994	NONE	
US 5811662	A	22-09-1998	CA 2193646 A DE 69514106 D DE 69514106 T EP 0767905 A WO 9535495 A GB 2305730 A,B JP 10501623 T	28-12-1995 27-01-2000 24-08-2000 16-04-1997 28-12-1995 16-04-1997 10-02-1998
US 4455378	A	19-06-1984	DE 3118936 A FR 2506020 A GB 2098741 A,B JP 2049466 B JP 57194346 A	02-12-1982 19-11-1982 24-11-1982 30-10-1990 29-11-1982
WO 9308467	A	29-04-1993	EP 0609316 A	10-08-1994

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

I. nationales Aktenzeichen

PCT/DE 00/01510

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 G01N27/12

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 G01N

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	EP 0 157 247 A (CERBERUS AG) 9. Oktober 1985 (1985-10-09) Seite 6, Zeile 7 - Zeile 25; Abbildung 1 ---	1,12,15
Y	FR 1 019 941 A (CHARBONNAGES DE FRANCE) 3. Februar 1953 (1953-02-03) Anspruch A ---	1,12,15
A	GB 2 218 523 A (ATOMIC ENERGY AUTHORITY UK) 15. November 1989 (1989-11-15) Zusammenfassung; Abbildung 2 ---	2
A	DE 41 39 721 C (SIEMENS A.G.) 24. Juni 1993 (1993-06-24) Spalte 2, Zeile 44 - Spalte 4, Zeile 24 --- -/--	2,3



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*G\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

2. Februar 2001

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

08/02/2001

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Duchatellier, M

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 42 43 644 A (SOLLBOEHMER OLAF) 30. Juni 1994 (1994-06-30) Spalte 2, Zeile 40 -Spalte 3, Zeile 21; Abbildungen 1,2 ---	1
A	US 5 811 662 A (WILLIAMS DAVID EDWARD ET AL) 22. September 1998 (1998-09-22) Zusammenfassung ---	8
A	US 4 455 378 A (HEILAND GERHARD ET AL) 19. Juni 1984 (1984-06-19) Zusammenfassung ---	8
A	WO 93 08467 A (CAPTEUR SENSORS & ANALYSERS) 29. April 1993 (1993-04-29) Zusammenfassung -----	13

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 00/01510

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0157247 A	09-10-1985	CH 667739 A ES 542649 D ES 8608681 A JP 60228949 A	31-10-1988 16-06-1986 01-12-1986 14-11-1985
FR 1019941 A	03-02-1953	KEINE	
GB 2218523 A	15-11-1989	KEINE	
DE 4139721 C	24-06-1993	KEINE	
DE 4243644 A	30-06-1994	KEINE	
US 5811662 A	22-09-1998	CA 2193646 A DE 69514106 D DE 69514106 T EP 0767905 A WO 9535495 A GB 2305730 A,B JP 10501623 T	28-12-1995 27-01-2000 24-08-2000 16-04-1997 28-12-1995 16-04-1997 10-02-1998
US 4455378 A	19-06-1984	DE 3118936 A FR 2506020 A GB 2098741 A,B JP 2049466 B JP 57194346 A	02-12-1982 19-11-1982 24-11-1982 30-10-1990 29-11-1982
WO 9308467 A	29-04-1993	EP 0609316 A	10-08-1994

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



Translation

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

5000 47

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

91980122

Applicant's or agent's file reference P609091/WO/1	<b>FOR FURTHER ACTION</b> See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/DE00/01510	International filing date (day/month/year) 12 May 2000 (12.05.00)	Priority date (day/month/year) 31 May 1999 (31.05.99)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC G01N 27/00		
Applicant EADS DEUTSCHLAND GMBH		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.
2. This REPORT consists of a total of 7 sheets, including this cover sheet.
- ☒ This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).
- These annexes consist of a total of 2 sheets.

3. This report contains indications relating to the following items:

- I ☒ Basis of the report
- II ☐ Priority
- III ☐ Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- IV ☐ Lack of unity of invention
- V ☒ Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- VI ☐ Certain documents cited
- VII ☒ Certain defects in the international application
- VIII ☐ Certain observations on the international application

Date of submission of the demand 11 December 2000 (11.12.00)	Date of completion of this report 21 August 2001 (21.08.2001)
Name and mailing address of the IPEA/EP Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

# INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/DE00/01510

## I. Basis of the report

### 1. With regard to the elements of the international application:\*

- ☐ the international application as originally filed
- ☒ the description:  
 pages 1-15, as originally filed  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the demand  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_
- ☒ the claims:  
 pages 2-11,13,14,16,20, as originally filed  
 pages \_\_\_\_\_, as amended (together with any statement under Article 19  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the demand  
 pages 1,12,15, filed with the letter of 31 May 2001 (31.05.2001)
- ☒ the drawings:  
 pages 1/7-7/7, as originally filed  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the demand  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_
- ☐ the sequence listing part of the description:  
 pages \_\_\_\_\_, as originally filed  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the demand  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_

### 2. With regard to the language, all the elements marked above were available or furnished to this Authority in the language in which the international application was filed, unless otherwise indicated under this item.

- These elements were available or furnished to this Authority in the following language \_\_\_\_\_ which is:
- ☐ the language of a translation furnished for the purposes of international search (under Rule 23.1(b)).
- ☐ the language of publication of the international application (under Rule 48.3(b)).
- ☐ the language of the translation furnished for the purposes of international preliminary examination (under Rule 55.2 and/or 55.3).

### 3. With regard to any nucleotide and/or amino acid sequence disclosed in the international application, the international preliminary examination was carried out on the basis of the sequence listing:

- ☐ contained in the international application in written form.
- ☐ filed together with the international application in computer readable form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in written form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in computer readable form.
- ☐ The statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished.
- ☐ The statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished.

### 4. ☐ The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages \_\_\_\_\_
- ☐ the claims, Nos. \_\_\_\_\_
- ☐ the drawings, sheets/fig \_\_\_\_\_

### 5. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).\*\*

\* Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report since they do not contain amendments (Rule 70.16 and 70.17).

\*\* Any replacement sheet containing such amendments must be referred to under item 1 and annexed to this report.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

# INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

CT/DE 00/01510

## V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

### 1. Statement

Novelty (N)	Claims	1 - 20	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims		YES
	Claims	1 - 20	NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1 - 20	YES
	Claims		NO

### 2. Citations and explanations

#### 1. Reference is made to the following documents:

D1: EP-A-0 157 247 (CERBERUS AG) 9 October 1985  
(1985-10-09)

D2: FR-A-1 019 941 (CHARBONNAGES DE FRANCE)  
3 February 1953 (1953-02-03)

D3: GB-A-2 218 523 (ATOMIC ENERGY AUTHORITY UK)  
15 November 1989 (1989-11-15)

D4: DE-C-41 39 721 (SIEMENS A.G.) 24 June 1993  
(1993-06-24)

D5: US-A-4 455 378 (HEILAND GERHARD ET AL)  
19 June 1984 (1984-06-19)

D6: WO-A-93/08467 (CAPTEUR SENSORS & ANALYSERS)  
29 April 1993 (1993-04-29)

#### 2. Independent **Claims 1, 12 and 15**

Independent **Claims 1, 12 and 15** do not meet the PCT inventive step requirements (PCT Article 33(3)).

2.1 With respect to **Claim 1, D1**, which is considered the closest prior art, discloses a semiconductor gas sensor (page 11, paragraph 2) with a gas-sensitive layer, a heater, contact electrodes for measuring

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

electrical conductivity and a chamber (see Claim 1, D1), the chamber having an opening in the form of a capillary (page 18, paragraph 2), such that, during the measurement, that is, in particular when the measuring chamber is blown out, some of the individual gases in the chamber are at least partially converted (page 6, paragraph 2), and the volume of the chamber is such that at least one component of the gas mixture is largely depleted during the measuring process in the chamber as a result of conversion (page 6, paragraph 2).

The subject matter of Claim 1 differs therefrom in that a valve arrangement is provided whilst the chamber defined in D1 has a capillary. The object of the present invention can thus be considered that of providing a closeable chamber. The proposed way of achieving this object, i.e. the provision of a valve arrangement, is an obvious, i.e. evident, possibility for a person skilled in the art. Therefore the subject matter of Claim 1 does not involve an inventive step.

It should in particular be noted that both the valve arrangement and a capillary partially convert the gas mixture; it is only that, when a capillary is used, the gas mixture is converted during the intake whilst, when a valve arrangement is used, the gas mixture is converted until the chamber opens. Furthermore the D1 device analyses gas mixtures containing a plurality of components (see page 5, final paragraph, of D1).

2.2 The subject matter of **Claim 12** differs from **D1**, the closest prior art, in that a plurality of

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



semiconductor gas sensors as per Claim 1 and an arrangement of valves and lines for supplying and removing gas are used. The object of the present invention can be considered that of providing a gas sensor system having a calibrating arrangement. The fact that at least one further (reference) sensor and valves and lines for supplying and removing gas are used for calibration purposes is likewise obvious to a person skilled in the art (PCT Article 33(3)).

- 2.3 As concerns **Claim 15, D1**, which is considered the closest prior art, discloses a gas analysis method with a semiconductor gas sensor, wherein:
- a semiconductor gas sensor with a gas-sensitive layer is provided and is brought into contact with a gas or gas mixture to be analysed (Claim 1 of D1);
  - the gas-sensitive layer is heated (page 11, paragraph 3);
  - a measuring signal which depends on the electrical conductivity of the gas-sensitive layer is observed (page 11, paragraph 3);
  - the semiconductor gas sensor (11, Figure 1) in a chamber (7, Figure 1) is prepared;
  - the chamber is filled with the gas or gas mixture to be analysed (page 6, paragraph 2) and the gas-sensitive layer is maintained at a predetermined measuring temperature (page 11, paragraph 3);
  - the measuring signal is observed at a time at which at least one gas component is depleted to such an extent by conversion that it makes no further significant contribution to the measuring signal (page 6, paragraph 2); and
  - the content of at least one remaining gas component, such as for example a reduced gas

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

component, is determined from the remaining measuring signal (page 26, paragraph 3, and page 27, final paragraph - page 28, first paragraph: the CH<sub>4</sub> "content" is determined indirectly when multiplying the smoothed AC amplitude by a value between 0 and k).

The subject matter of Claim 15 differs from the method disclosed in D1 in that the gas-sensitive layer is located in a closeable chamber which is closed when it has been filled with the gas to be analysed.

The arguments put forward against Claim 1 concerning inventive step apply accordingly to Claim 15. Therefore the subject matter of this claim does not involve an inventive step.

3. Dependent **Claims 2 - 11, 13 - 14 and 16 - 20**

Dependent **Claims 2 - 11, 13 - 14 and 16 - 20** do not contain any features which, combined with the features of any claim to which they refer, meet the PCT inventive step requirements. The reasons therefor are as follows:

re **Claim 2**, see D3, page 2, paragraph 2, or D4, column 3, lines 3-4;

re **Claim 3**, see D1, page 7, paragraph 3;

re **Claim 4**, see D1, page 10, final paragraph - page 11, paragraph 1, and D5, column 4, paragraph 3;

re **Claim 5**, see D4, column 4, paragraph 3;

re **Claim 6**, see D4, column 6, lines 8 - 10;

re **Claim 7**, see D4, column 4, paragraph 3;

re **Claim 8**, see D3, page 4, final paragraph, or D5,

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

column 4, lines 6 - 11;

re **Claim 9**, see D1, page 13, paragraph 1;

re **Claim 11**, see D1, page 17, paragraph 1;

re **Claim 13**, see D6, page 16, final paragraph;

re **Claim 16**, see D1, Claim 1;

re **Claim 17**, see D1, page 19, final paragraph - page 20, paragraph 1;

re **Claim 18**, see D1, page 16, paragraph 3;

re **Claim 19**, see D3, page 2, paragraph 2, or D4, column 3, lines 3-4 and 30-42;

re **Claim 20**, see D1. The explanations in point 2.1 apply likewise to this claim.

**Claims 10 and 14** concern design modifications which are routine practice for a person skilled in the art in view of familiar considerations, in particular since the advantages afforded thereby can easily be foreseen.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

**VII. Certain defects in the international application**

The following defects in the form or contents of the international application have been noted:

Contrary to the requirements of PCT Rule 5.1(a)(ii), the description did not cite D1-D4 and D6 and it did not briefly outline the relevant prior art contained therein.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



9/980122

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION OF THE RECORDING  
OF A CHANGE

(PCT Rule 92bis.1 and  
Administrative Instructions, Section 422)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

EADS DEUTSCHLAND GMBH  
Intellectual Property FTP/M  
Postfach 80 11 09  
D-81663 München  
ALLEMAGNE

Date of mailing (day/month/year) 10 January 2001 (10.01.01)	IMPORTANT NOTIFICATION
Applicant's or agent's file reference P609091/WO/1	
International application No. PCT/DE00/01510	International filing date (day/month/year) 12 May 2000 (12.05.00)

1. The following indications appeared on record concerning:		
<input checked="" type="checkbox"/> the applicant	<input type="checkbox"/> the inventor	<input type="checkbox"/> the agent <input type="checkbox"/> the common representative
Name and Address DYMLERCHRYSLER AG Epplestrasse 225 70567 Stuttgart Germany	State of Nationality DE	State of Residence DE
	Telephone No. 089 607 22223	
	Facsimile No. 089 607 25560	
	Teleprinter No.	
2. The International Bureau hereby notifies the applicant that the following change has been recorded concerning:		
<input checked="" type="checkbox"/> the person	<input checked="" type="checkbox"/> the name	<input checked="" type="checkbox"/> the address <input type="checkbox"/> the nationality <input type="checkbox"/> the residence
Name and Address EADS DEUTSCHLAND GMBH 81663 München Germany	State of Nationality DE	State of Residence DE
	Telephone No. 089 607 22223	
	Facsimile No. 089 607 25560	
	Teleprinter No.	
3. Further observations, if necessary: Please also note the new address for correspondence as indicated in the addressee box on top of this notification.		
4. A copy of this notification has been sent to:		
<input checked="" type="checkbox"/> the receiving Office	<input checked="" type="checkbox"/> the designated Offices concerned	
<input checked="" type="checkbox"/> the International Searching Authority	<input type="checkbox"/> the elected Offices concerned	
<input type="checkbox"/> the International Preliminary Examining Authority	<input type="checkbox"/> other:	

The International Bureau of WIPO  
34, chemin des Colombettes  
1211 Geneva 20, Switzerland

Authorized officer

Margret Fourné-Godbersen

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## PATENT COOPERATION TREATY

PCT

## NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Commissioner  
US Department of Commerce  
United States Patent and Trademark  
Office, PCT  
2011 South Clark Place Room  
CP2/5C24  
Arlington, VA 22202  
ETATS-UNIS D'AMERIQUE

in its capacity as elected Office

Date of mailing (day/month/year) 22 January 2001 (22.01.01)	
International application No. PCT/DE00/01510	Applicant's or agent's file reference P609091/WO/1
International filing date (day/month/year) 12 May 2000 (12.05.00)	Priority date (day/month/year) 31 May 1999 (31.05.99)
Applicant BECKER, Thomas et al	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

☒ in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:

11 December 2000 (11.12.00)

☐ in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:2. The election ☒ was☐ was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO  
34, chemin des Colombettes  
1211 Geneva 20, Switzerland

Authorized officer

Henrik Nyberg

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

**PCT**

**NOTICE INFORMING THE APPLICANT OF THE  
COMMUNICATION OF THE INTERNATIONAL  
APPLICATION TO THE DESIGNATED OFFICES**

(PCT Rule 47.1(c), first sentence)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

DAIMLERCHRYSLER AG  
Intellectual Property Management  
FTP/M  
Postfach 80 04 65  
D-81663 München  
ALLEMAGNE

<b>Date of mailing (day/month/year)</b> 07 December 2000 (07.12.00)		<b>IMPORTANT NOTICE</b>	
<b>Applicant's or agent's file reference</b> P609091/WO/1			
<b>International application No.</b> PCT/DE00/01510	<b>International filing date (day/month/year)</b> 12 May 2000 (12.05.00)	<b>Priority date (day/month/year)</b> 31 May 1999 (31.05.99)	
<b>Applicant</b> DAIMLERCHRYSLER AG et al			

1. Notice is hereby given that the International Bureau has communicated, as provided in Article 20, the international application to the following designated Offices on the date indicated above as the date of mailing of this Notice:  
**KR,US**

In accordance with Rule 47.1(c), third sentence, those Offices will accept the present Notice as conclusive evidence that the communication of the international application has duly taken place on the date of mailing indicated above and no copy of the international application is required to be furnished by the applicant to the designated Office(s).

2. The following designated Offices have waived the requirement for such a communication at this time:  
**EP,JP,SG**

The communication will be made to those Offices only upon their request. Furthermore, those Offices do not require the applicant to furnish a copy of the international application (Rule 49.1(a-bis)).

3. Enclosed with this Notice is a copy of the international application as published by the International Bureau on  
07 December 2000 (07.12.00) under No. WO 00/73776

**REMINDER REGARDING CHAPTER II (Article 31(2)(a) and Rule 54.2)**

If the applicant wishes to postpone entry into the national phase until 30 months (or later in some Offices) from the priority date, a **demand for international preliminary examination** must be filed with the competent International Preliminary Examining Authority before the expiration of 19 months from the priority date.

It is the applicant's sole responsibility to monitor the 19-month time limit.

Note that only an applicant who is a national or resident of a PCT Contracting State which is bound by Chapter II has the right to file a demand for international preliminary examination.

**REMINDER REGARDING ENTRY INTO THE NATIONAL PHASE (Article 22 or 39(1))**

If the applicant wishes to proceed with the international application in the **national phase**, he must, within 20 months or 30 months, or later in some Offices, perform the acts referred to therein before each designated or elected Office.

For further important information on the time limits and acts to be performed for entering the national phase, see the Annex to Form PCT/IB/301 (Notification of Receipt of Record Copy) and Volume II of the PCT Applicant's Guide.

<p style="text-align: center;">The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 G neva 20, Switz rland</p> <p>Facsimile No. (41-22) 740.14.35</p>	<p>Authorized officer</p> <p style="text-align: center;">J. Zahra</p> <p>Telephone No. (41-22) 338.83.38</p>
---	--

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**